

I. *Thermochemische Untersuchungen;*  
*von Julius Thomsen*<sup>1)</sup>.

VI. Ueber die Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure und Citronensäure.

Von den organischen Säuren habe ich, aufser der Cyanwasserstoffsäure, über welche ich im Abschnitt II berichtet habe, und der Kohlensäure, welche Gegenstand des nächsten Abschnittes werden wird, noch sechs Stück untersucht. Es sind diess die beiden einbasischen Säuren: Ameisensäure und Essigsäure, die drei zweibasischen Säuren: Oxalsäure, Bernsteinsäure und Weinsäure, und die dreibasische Citronensäure.

Wie es nach dem Verhalten der schon beschriebenen Säuren zu erwarten war, steigt die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation des Natrons mittelst dieser Säuren proportional oder fast proportional mit der Menge der Säure bis diese für jedes Molecül Natronhydrat (oder Aequivalent Natron) bezugsweise 1,  $\frac{1}{2}$  oder  $\frac{1}{3}$  Molecül beträgt, je nachdem die Säure eine ein-, zwei- oder dreibasische ist.

Die Wärmeentwicklung, welche bei diesem Verhältniss der Natron- und Säuremenge stattfindet, ist als die eigentliche Neutralisationswärme zu betrachten. Bezeichnet  $Q$  das Molecül der Säure, so läst sich die Neutralisationswärme durch  $(NaAq, \alpha QAq)$  bezeichnen, und es ist dann nach dem unten mitgetheilten Detail meiner Versuche über diese Säure:

1) Die fünf ersten Abtheilungen dieser Arbeit finden sich in Bd. 138, S. 65, 201 und 497, Bd. 139, S. 193 und Bd. 140, S. 88.

| $Q$            | $\alpha$      | (Na Aq, $\alpha$ Q Aq) |
|----------------|---------------|------------------------|
| Ameisensäure   | 1             | 13200 <sup>e</sup>     |
| Essigsäure     |               | 13155                  |
| Oxalsäure      |               | 14139                  |
| Bernsteinsäure | $\frac{1}{2}$ | 12078                  |
| Weinsteinsäure |               | 12657                  |
| Citronensäure  | $\frac{1}{3}$ | 12735                  |

Die Neutralisationswärme der Ameisensäure und der Essigsäure sind demnach gleich groß, ebenfalls diejenige der Weinsäure und der Citronensäure; dagegen weicht die Neutralisationswärme der Oxalsäure und der Bernsteinsäure stark von einander ab.

Verglichen mit der Mehrzahl der schon früher besprochenen Säuren zeigen diese Säuren, mit Ausnahme der Oxalsäure, eine ziemlich geringe Neutralisationswärme.

Wenn die zur Neutralisation verwendete Säuremenge für die drei Gruppen von Säuren bezugsweise 1,  $\frac{1}{2}$  oder  $\frac{1}{3}$  Molecül überschreitet, tritt eine nicht bedeutende Aenderung in der Neutralisationswärme hervor, die für die Essigsäure und Bernsteinsäure sich als eine Vermehrung der Wärmeentwicklung, bei der Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure als eine Verminderung derselben zeigt. Mit der Ameisensäure ist der Versuch nicht angestellt. Wir wollen diese Zahlen etwas näher betrachten.

Nach den unten mitgetheilten Versuchen No. 196 und No. 221 bis 222 ist, wenn  $Q$  ein Molecül *Essigsäure* bezeichnet, die Wärmeentwicklung bei verschiedenem Verhältniss des Natron zur Säure folgende:

| $Q$        | $\alpha$      | (Na Aq, $\alpha$ Q Aq) | ( $\alpha$ Na Aq, Q Aq) |
|------------|---------------|------------------------|-------------------------|
| Essigsäure | $\frac{1}{2}$ | 6585 <sup>e</sup>      | 6616 <sup>e</sup>       |
|            | 1             | 13155                  | 13155                   |
|            | 2             | 13233                  | 13170                   |

Bei der Essigsäure bringt das zweite Aequivalent (oder Molecül) Säure eine Wärmeentwicklung von nur 78<sup>e</sup> hervor, während die Neutralisationswärme 13155<sup>e</sup> beträgt.

Ein zweites Aequivalent Natron, zum neutralen Salze hinzugesetzt, bringt keine Wärmeentwicklung hervor.

Für die Oxalsäure habe ich (Versuch No. 200 bis 206) folgende Werthe erhalten, indem  $Q$  ein Molekül oder zwei Aequivalent Oxalsäure bezeichnet:

| $Q$       | $\alpha$      | (Na Aq, $\alpha$ Q Aq) | ( $\alpha$ Na Aq, Q Aq) |
|-----------|---------------|------------------------|-------------------------|
| Oxalsäure | $\frac{1}{4}$ | 7125°                  |                         |
|           | $\frac{1}{2}$ | 14139                  | 6904°                   |
|           | 1             | 13844                  | 13844                   |
|           | 2             | 13808                  | 28278                   |
|           | 4             |                        | 28500                   |

Während das erste halbe Molekül Oxalsäure eine Wärmeentwicklung von 14139° giebt, bringt dagegen das zweite halbe Molekül eine Wärmeabsorption von 295° hervor. Ein ähnliches Verhalten haben wir schon bei der Schwefelsäure, Selensäure und Fluorwasserstoffsäure kennen gelernt. Umgekehrt steigt die Wärmeentwicklung beim Zusatz von Natronhydrat zur Oxalsäure proportional der Natronmenge bis diese zwei Aequivalente beträgt; eine fernere Vermehrung der Natronmenge bringt nur eine höchst geringe Vermehrung der Wärmeentwicklung hervor.

Ein ähnliches Verhalten zeigt die Weinsäure, wie es aus folgenden Zahlen hervorgeht. (Versuch No. 210 bis 213.)

| $Q$       | $\alpha$      | (Na Aq, $\alpha$ Q Aq) | ( $\alpha$ Na Aq, Q Aq) |
|-----------|---------------|------------------------|-------------------------|
| Weinsäure | $\frac{1}{2}$ | 8615°                  |                         |
|           | $\frac{1}{2}$ | 12657                  |                         |
|           | 1             | 12442                  | 12442°                  |
|           | 2             |                        | 25314                   |
|           | 3             |                        | 25845                   |

Auch hier erreicht die Wärmeentwicklung, welche ein Aequivalent Natronhydrat durch Neutralisation mit Weinsäure giebt, ein Maximum, wenn  $\frac{1}{2}$  Molekül Säure zugegen ist; denn das zweite halbe Molekül Säure giebt eine Absorption von 215°. Wird umgekehrt ein Molekül Säure mit Natron neutralisirt, steigt die Wärmeentwicklung fast

gleich stark für das erste und zweite Aequivalent Natron, und damit ist der Neutralisationsprocess beendet; denn das dritte Aequivalent Natron giebt nur 531° oder etwa 2 Proc. der ganzen Wärmeentwicklung.

Etwas abweichend scheint die *Bernsteinsäure* sich zu verhalten; aus den Versuch No. 207 bis 209 geht folgendes hervor:

| Q              | $\alpha$      | (Na Aq, $\alpha$ Q Aq) | ( $\alpha$ Na Aq, Q Aq) |
|----------------|---------------|------------------------|-------------------------|
| Bernsteinsäure | $\frac{1}{4}$ | 6096°                  | —                       |
|                | $\frac{1}{2}$ | 12078                  | —                       |
|                | 1             | 12400                  | 12400°                  |
|                | 2             | —                      | 24156                   |
|                | 4             | —                      | 24384                   |

Während bei der Oxalsäure und der Weinsäure die Wärmeentwicklung ihr Maximum erreicht, wenn  $\frac{1}{2}$  Molecül Säure gegen ein Aequivalent Natronhydrat auftritt, giebt das zweite halbe Molecül Bernsteinsäure eine Vermehrung der Wärmeentwicklung um etwa 3 Proc.

Die *Citronensäure* ist eine dreibasische Säure und zeigt deshalb ein von den genannten Säuren abweichendes Verhalten. Die Versuche sind unter No. 214 bis 220 mitgetheilt und geben folgende Resultate:

| Q             | $\alpha$      | (Na Aq, $\alpha$ Q Aq) | ( $\alpha$ Na Aq, Q Aq) |
|---------------|---------------|------------------------|-------------------------|
| Citronensäure | $\frac{1}{6}$ | 6939°                  | —                       |
|               | $\frac{1}{3}$ | 12735                  | —                       |
|               | $\frac{1}{2}$ | 12489                  | —                       |
|               | 1             | 12420                  | 12420°                  |
|               | 2             | —                      | 24978                   |
|               | 3             | —                      | 38205                   |
|               | 6             | —                      | 41634                   |

Wenn ein Aequivalent Natronhydrat mit Citronensäure neutralisirt wird, so wächst die Wärmeentwicklung der Säuremenge fast proportional bis diese  $\frac{1}{3}$  Molecül beträgt und erreicht dann ihr Maximum 12735°; dagegen bringt das zweite und dritte Drittel Molecül der Säure eine Wärmeabsorption von etwa 2 Proc. der Neutralisationswärme

hervor. Dieses Verhalten stimmt demnach ganz mit dem bei der Oxalsäure, Weinsäure, Schwefelsäure, Sensäure und anderen Säuren beobachtete, indem bei diesen Säuren das Maximum der Wärmeentwicklung erreicht wird, wenn das normale Salz gebildet wird. Wird umgekehrt 1 Molecül Citronensäure mit Natron gesättigt, so steigt die Wärmeentwicklung fast proportional der Natronmenge, bis diese drei Aequivalente beträgt; aber auch über drei Aequivalente hinaus ist eine Wärmeentwicklung, denn die drei nächsten Aequivalente Natron geben eine Vermehrung der Wärmeentwicklung von 3429° oder etwa 28 Proc. derjenigen Wärmemenge, welche ein Aequivalent Natron entwickelt.

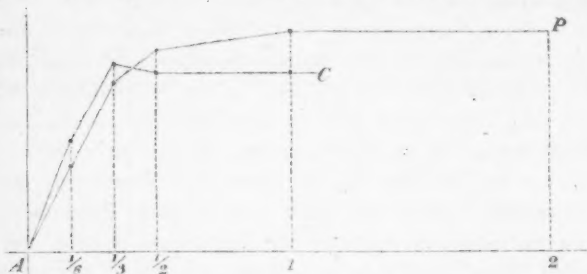
Das thermische Verhalten der Citronensäure ist ganz abweichend von demjenigen der Orthophosphorsäure und der Arsensäure, welche ebensowohl als jene Säure dreibasische Salze bilden. Vergleichen wir erst die Wärmeentwicklung, welche ein Aequivalent Natron mit wachsender Menge der Säure giebt, so erhalten wir, indem  $Q$  ein Molecül der Säuren bezeichnet, nach den im Abschnitt V mitgetheilten Untersuchungen über die letztgenannten Säuren, folgendes Resultat:

(Na Aq,  $\alpha$  Q Aq)

| $\alpha$      | Citronensäure     | Phosphorsäure     | Arsensäure        |
|---------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $\frac{1}{2}$ | 6939 <sup>e</sup> | 5880 <sup>e</sup> | 6233 <sup>e</sup> |
| $\frac{1}{3}$ | 12735             | 11343             | 11972             |
| $\frac{1}{2}$ | 12489             | 13539             | 13790             |
| 1             | 12420             | 14829             | 14994             |
| 2             | —                 | 14658             | 14724             |

Während das Maximum der Wärmeentwicklung, welches ein Aequivalent Natron durch die Reaction der Säure entwickeln kann, bei der Citronensäure schon mit  $\frac{1}{3}$  Molecül Säure erreicht ist, tritt es bei der Phosphorsäure und Arsensäure erst mit dem vollen Molecül der Säure ein; wird diese Menge der Säure überschritten, tritt in allen drei Fällen eine Verminderung der Wärmeentwicklung hervor.

Eine graphische Darstellung zeigt das verschiedene Verhalten der genannten Säuren aufs deutlichste. In der beistehenden Figur sind die Moleculé der Säure als Abscissen



und die Wärmeentwicklung als Ordinaten eingelegt. Es ist AC die Curve für die Citronensäure und AP die Curve für die Phosphorsäure, mit welcher die Arsensäure fast ganz übereinstimmend ist. Ein Blick auf die Figur zeigt sogleich, daß die beiden Functionen einem ganz verschiedenen Gesetz gehorchen.

Vergleicht man die Wärmeentwicklung, welche durch die Reaction von einem Molecül der Säure auf verschiedene Mengen Natron entwickelt wird, so haben wir folgende Resultate:

( $\alpha$  Na Aq, Q Aq)

| $\alpha$      | Citronensäure      | Phosphorsäure     | Arsensäure        |
|---------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| $\frac{1}{6}$ | —                  | 7329 <sup>c</sup> | 7362 <sup>c</sup> |
| 1             | 12420 <sup>c</sup> | 14829             | 14994             |
| 2             | 24978              | 27078             | 27580             |
| 3             | 38205              | 34029             | 35916             |
| 6             | 41634              | 35280             | 37400             |

Es ist anfangs die von der Citronensäure entwickelte Wärmemenge bedeutend geringer als diejenige, welche die beiden andern Säuren entwickeln; vom dritten Aequivalente Natron an verändert sich aber das Verhältniß, und die Citronensäure zeigt dann eine bedeutend größere Wärmeentwicklung als die beiden anderen Säuren.

Die Differenz der obenstehenden Zahlen geben nun die Wärmemenge, welche das erste, zweite und dritte Aequivalent Natron mit einem Molecül der Säure entwickeln; man erhält dann für

| Natron             | Citronensäure      | Phosphorsäure      | Arsensäure         |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 1. Aeq.            | 12420 <sup>c</sup> | 14829 <sup>c</sup> | 14994 <sup>c</sup> |
| 2. Aeq.            | 12558              | 12249              | 12586              |
| 3. Aeq.            | 13227              | 6951               | 8336               |
| 4., 5. und 6. Aeq. | 3429               | 1251               | 1484               |
| Summa              | 41634              | 35280              | 37400              |

Mit einem Molecül Citronensäure entwickelt das erste, zweite und dritte Aequivalent Natron annähernd dieselbe, aber doch vom ersten bis zum dritten Aequivalent etwas steigende Wärmemenge. Dagegen entwickelt ein Molecül Phosphorsäure oder Arsensäure mit dem ersten Aequivalent Natron eine größere Wärmemenge als mit dem zweiten, und mit diesem eine weit größere Wärmemenge als mit dem dritten Aequivalent Natron.

*Es zeigt dieses, daß die Constitution der Citronensäure einerseits, der Phosphorsäure und Arsensäure andererseits eine verschiedene ist, was auch mit den neuen chemischen Ansichten in Harmonie steht.*

Die Citronensäure ist eine wohl charakterisirte dreibasische Säure; die drei Atome basischen Wasserstoff, welche das Hydrat enthält, haben alle denselben Werth und lassen sich gleich leicht durch Metall ersetzen; deshalb ist die Wärmeentwicklung, welche bei der successiven Reaction der drei Molecüle Natronhydrat entsteht, nahezu dieselbe. Bei der Orthophosphorsäure und Arsensäure ist es aber anders; in diesen Säuren haben die drei Atome des basischen Wasserstoffs nicht denselben Werth, die zwei Atome lassen sich weit leichter als das dritte Atom durch Metall ersetzen. Diese Säuren sind demnach eher als zweibasisch-dreiatomige Säuren zu betrachten; die Wärmeentwicklung, welche bei der Reaction der beiden ersten Natronmolecüle entsteht, ist

deshalb nicht sehr verschieden, dagegen ist die Wärmeentwicklung des dritten Molecüls Natronhydrat bedeutend geringer. Bekanntlich zeigt die Lösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons eine schwach alkalische Reaction, obgleich es nur zwei Aequivalente Natron enthält; von einer eigentlichen Neutralisation durchs dritte Aequivalent kann demnach nicht die Rede seyn.

Die *Avidität* einiger dieser Säuren habe ich zu bestimmen versucht. Es wurde, wie ich es schon früher näher besprochen habe, die Wärmetönung bei den entgegengesetzten Reactionen, der Säure auf schwefelsaures Natron und der Schwefelsäure auf Natronsalz der respectiven Säure, bestimmt. Die Differenz dieser beiden Wärmetönungen sollte dann die Differenz der Neutralisationswärmen der beiden Säuren gleich seyn. Die Uebereinstimmung der beiden Bestimmungen dieser Differenz ist aber nicht so vollständig, wie ich sie für die schon früher besprochenen Säuren gefunden habe. Die Ursache ist wahrscheinlich die, daß die Säuren, deren Avidität durchgehends gering ist, eine gewisse Trägheit bei der Zersetzung zeigen, so daß die Zersetzung in den beiden Fällen nicht dieselbe Gränze erreicht. Die Differenzen der den beiden entgegengesetzten Reactionen begleitenden Wärmetönung ist nämlich geringer als die Differenz der Neutralisationswärme der beiden Säuren, was darauf hindeutet, daß die Zersetzung in den beiden Fällen nicht so vollständig wird, daß die beiden Flüssigkeiten als identisch angesehen werden könnten.

Aus den unten mitgetheilten Versuchen No. 223 bis 230 gehen folgende Zahlen hervor, worin

$Q$  = ein Molecül Säure

$a = (\text{Na } \alpha \text{ Q Aq, } \ddot{\text{S}} \text{ Aq})$

$b = (\text{Na } \ddot{\text{S}} \text{ Aq, } \alpha \text{ Q Aq})$

$c = (\text{Na Aq, } \ddot{\text{S}} \text{ Aq}) - (\text{Na Aq, } \alpha \text{ Q Aq})$

| Q             | $\alpha$      | $a$              | $b$                | $a - b$           | $c$               |
|---------------|---------------|------------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| Oxalsäure     | $\frac{1}{2}$ | 485 <sup>c</sup> | — 945 <sup>c</sup> | 1431 <sup>c</sup> | 1550 <sup>c</sup> |
| Essigsäure    | 1             | 2268             | — 150              | 2418              | 2534              |
| Citronensäure | $\frac{1}{3}$ | 2406             | — 324              | 2730              | 2954              |
| Weinsäure     | $\frac{1}{2}$ | 2340             | — 375              | 2715              | 3032              |

Die Avidität läßt sich aus diesen Zahlen nur sehr approximativ bestimmen; man findet

| Säure         | Avidität |
|---------------|----------|
| Oxalsäure     | 0,26     |
| Weinsäure     | 0,05     |
| Citronensäure | 0,05     |
| Essigsäure    | 0,03.    |

Als Einheit gilt bekanntlich diejenige der Chlorwasserstoffsäure. Mit Ausnahme der Oxalsäure zeigen diese Säuren demnach eine sehr geringe Avidität; die Weinsäure, Citronensäure und Essigsäure sind in dynamischer Beziehung sehr schwache Säuren, sie lassen sich fast vollständig durch eine starke Säure wie Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure aus ihren Natronsalzen ausscheiden.

Ich gebe hier eine Zusammenstellung der Avidität der bis jetzt in dieser Beziehung untersuchten Säuren:

| Säure                         | Avidität |
|-------------------------------|----------|
| 1 Mol. Salpetersäure          | 1,00     |
| 1 „ Chlorwasserstoffsäure     | 1,00     |
| 1 „ Bromwasserstoffsäure      | 0,89     |
| 1 „ Jodwasserstoffsäure       | 0,79     |
| $\frac{1}{2}$ „ Schwefelsäure | 0,49     |
| $\frac{1}{2}$ „ Selensäure    | 0,45     |
| $\frac{1}{2}$ „ Oxalsäure     | 0,26     |
| 1 „ Ortho-Phosphorsäure       | 0,25     |
| 1 „ Fluorwasserstoffsäure     | 0,05     |
| $\frac{1}{2}$ „ Weinsäure     | 0,05     |
| $\frac{1}{3}$ „ Citronensäure | 0,05     |
| 1 „ Essigsäure                | 0,03     |
| 1 „ Borsäure                  | 0,01     |
| 1 „ Kieselsäure               | 0,00     |
| 1 „ Cyanwasserstoffsäure      | 0,00     |

Die Avidität ist demnach sehr verschieden groß; sie ist am größten für Salpetersäure und die Wasserstoffsäuren des Chlor, Brom und Jod; etwa nur halb so groß für die Schwefelsäure und Sensäure; etwa ein Viertel für die Phosphorsäure und Oxalsäure. Bei den übrigen Säuren ist die Avidität nur sehr gering, höchstens einige Procent derjenigen der Chlorwasserstoffsäure. Während dieses nichts Befremdendes hat, bezüglich der organischen Säuren und der Borsäure und Kieselsäure, ist es sehr merkwürdig, daß die Fluorwasserstoffsäure nur eine Avidität von 0,05 besitzt, während sie von allen Säuren die größte Neutralisationswärme zeigt. Wie ich schon früher besprochen habe, findet durchaus keine Verbindung zwischen der Neutralisationswärme und der Avidität statt. Auch steht die Basicität der Säuren in keiner Beziehung zur Avidität; denn die einbasischen Wasserstoffsäuren der Halogene und die Salpetersäure besitzen die größte, die ebenfalls einbasische Essigsäure dagegen eine sehr geringe Avidität, und dasselbe ist nur der Fall mit der Fluorwasserstoffsäure, welche gewöhnlich als einbasische Säure betrachtet wird.

Auf den folgenden Seiten sind die experimentellen Grundlagen der Neutralisationsversuche mit den besprochenen sechs Säuren tabellarisch zusammengestellt. In diesen Tabellen bezeichnet

| $\overline{F}$  | $C^3 H^2 O^4$       | oder 1 Mol. | Ameisensäure   |
|-----------------|---------------------|-------------|----------------|
| $\overline{Ac}$ | $C^4 H^4 O^4$       | " "         | Essigsäure     |
| $\overline{Ox}$ | $C^4 H^2 O^5$       | " "         | Oxalsäure      |
| $\overline{Su}$ | $C^6 H^6 O^8$       | " "         | Bersteinsäure  |
| $\overline{Tr}$ | $C^8 H^6 O^{12}$    | " "         | Weinsteinsäure |
| $\overline{Ci}$ | $C^{12} H^8 O^{14}$ | " "         | Citronensäure. |

Die Concentration der Lösungen geht aus den Tabellen hervor; denn es bezeichnet  $A_q$  die Anzahl Äquivalente Wasser, welche jedem Äquivalent Natron als Lösungsmittel diente, und  $\dot{A}_q$  die Anzahl Äquivalente Wasser, welche ein Molekül Säure enthält. Die übrigen Bezeich-

nungen sind alle dieselben wie ich sie vorher benutzt habe. Es bezeichnet, wie bekannt,  $a$  und  $b$  die

nungen sind alle dieselben wie ich sie vorher benutzt habe. Es bezeichnet, wie bekannt,  $a$  und  $b$  die Wassermenge der beiden Theile des Calorimeters, und durch eine Hinzufügung von Na ist derjenige Theil bezeichnet, welcher die Natronlösung enthält.

(Na Aq,  $\beta$  Q Aq)

| No.                     |                                       | Aq  | Aq   | $a$ | $b$ | $T$  | $t_a$  | $t_b$  | $t_c$  | $r$  | $s$   | pro Aeq.           |
|-------------------------|---------------------------------------|-----|------|-----|-----|--|--|--|--|--|---|--------------------|
| 196                     | (Na Aq, $\bar{F}$ Aq)                 | 400 | 400  | 450 | 450 | $\begin{matrix} 17,1 \\ 17,1 \end{matrix}$         | $\begin{matrix} 17,520 \\ 17,613 \end{matrix}$           | $\begin{matrix} 16,440 \\ 16,545 \end{matrix}$           | $\begin{matrix} 18,775 \\ 18,880 \end{matrix}$           | $\begin{matrix} 1647^c \\ 1653 \end{matrix}$       | $\left. \begin{matrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \end{matrix} \right\}$                | 13200 <sup>c</sup> |
| 197 }<br>198 }<br>199 } | (Na Aq, $\bar{A}_c$ Aq)               | 200 | 200  | 450 | 450 | $\begin{matrix} 17,4 \\ 17,2 \\ 17,1 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 17,467 \\ 17,217 \\ 16,962 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 17,500 \\ 17,277 \\ 17,100 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 21,076 \\ 20,860 \\ 20,632 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 3281 \\ 3298 \\ 3287 \end{matrix}$ | $\left. \begin{matrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \end{matrix} \right\}$ | 13155              |
| 200 }<br>201 }          | (Na Aq, $\frac{1}{2}$ $\bar{O}_x$ Aq) | 300 | 1200 | 450 | 450 | $\begin{matrix} 17,2 \\ 17,2 \end{matrix}$         | $\begin{matrix} 17,725 \\ 17,610 \end{matrix}$           | $\begin{matrix} 17,580 \\ 17,490 \end{matrix}$           | $\begin{matrix} 18,955 \\ 18,845 \end{matrix}$           | $\begin{matrix} 1191 \\ 1184 \end{matrix}$         | $\left. \begin{matrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \end{matrix} \right\}$                | 7125               |
| 202 }<br>203 }          | (Na Aq, $\frac{1}{2}$ $\bar{O}_x$ Aq) | 300 | 600  | 450 | 450 | $\begin{matrix} 17,5 \\ 17,0 \end{matrix}$         | $\begin{matrix} 17,730 \\ 17,700 \end{matrix}$           | $\begin{matrix} 17,845 \\ 17,780 \end{matrix}$           | $\begin{matrix} 20,370 \\ 20,320 \end{matrix}$           | $\begin{matrix} 2358 \\ 2355 \end{matrix}$         | $\left. \begin{matrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \end{matrix} \right\}$                | 14139              |
| 204 }<br>205 }          | (Na Aq, $\bar{O}_x$ Aq)               | 400 | 400  | 450 | 450 | $\begin{matrix} 18,5 \\ 18,5 \end{matrix}$         | $\begin{matrix} 18,600 \\ 18,545 \end{matrix}$           | $\begin{matrix} 18,880 \\ 18,825 \end{matrix}$           | $\begin{matrix} 20,637 \\ 20,583 \end{matrix}$           | $\begin{matrix} 1730 \\ 1731 \end{matrix}$         | $\left. \begin{matrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \end{matrix} \right\}$                | 13844              |
| 206                     | (Na Aq, 2 $\bar{O}_x$ Aq)             | 800 | 400  | 450 | 450 | $\begin{matrix} 18,7 \\ 18,7 \end{matrix}$         | $\begin{matrix} 18,670 \\ 18,660 \end{matrix}$           | $\begin{matrix} 19,340 \\ 19,260 \end{matrix}$           | $\begin{matrix} 19,955 \\ 19,910 \end{matrix}$           | $\begin{matrix} 863 \\ 863 \end{matrix}$           | $\left. \begin{matrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \end{matrix} \right\}$                | 13808              |

| No.            |   | Aq  | Aq  | a   | b               | T                            | t <sub>a</sub>                       | t <sub>b</sub>                       | t <sub>c</sub>                       | r                            | s             | pro. Aeq.         |
|----------------|---|-----|-----|-----|-----------------|------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|---------------|-------------------|
| 207            | ( $\dot{N}_a$ Aq, $\frac{1}{2}$ $\dot{S}u$ $\dot{A}q$ ) | 400 | 800 | 300 | $\dot{N}_a$ 600 | 19,0<br>19,0<br>18,2         | 18,930<br>18,765<br>18,770           | 19,445<br>19,375<br>18,510           | 20,385<br>20,285<br>19,700           | 1016<br>1018<br>1014         | $\frac{1}{2}$ | 6096 <sup>c</sup> |
| 208            | ( $\dot{N}_a$ Aq, $\frac{1}{2}$ $\bar{S}u$ $\dot{A}q$ ) | 400 | 800 | 450 | 450             | 19,0<br>19,0<br>19,6<br>19,6 | 18,828<br>18,645<br>19,940<br>18,945 | 19,225<br>18,685<br>20,080<br>19,200 | 20,665<br>20,312<br>21,655<br>20,740 | 1499<br>1508<br>1506<br>1526 | $\frac{1}{2}$ | 12078             |
| 209            | ( $\dot{N}_a$ Aq, $\bar{S}u$ $\dot{A}q$ )               | 400 | 800 | 300 | $\dot{N}_a$ 600 | 19,0<br>19,0<br>19,5         | 18,712<br>18,700<br>19,312           | 18,755<br>18,785<br>18,655           | 19,873<br>19,880<br>20,000           | 1037<br>1029<br>1034         | $\frac{1}{2}$ | 12400             |
| 210            | ( $\dot{N}_a$ Aq, $\frac{1}{2}$ $\bar{Tr}$ $\dot{A}q$ ) | 300 | 600 | 360 | $\dot{N}_a$ 540 | 16,6<br>16,6                 | 16,610<br>16,645                     | 16,525<br>16,500                     | 18,440<br>18,450                     | 1718<br>1728                 | $\frac{1}{2}$ | 8615              |
| 211 }<br>212 } | ( $\dot{N}_a$ Aq, $\frac{1}{2}$ $\bar{Tr}$ $\dot{A}q$ ) | 300 | 600 | 450 | 450             | 17,2<br>17,2                 | 17,363<br>17,370                     | 17,300<br>17,125                     | 19,641<br>19,560                     | 2109<br>2110                 | $\frac{1}{2}$ | 12657             |

| No.            |                  | Aq  | Áq   | a         | b   | T            | t <sub>a</sub>   | t <sub>b</sub>   | t <sub>c</sub>   | r            | s      | pro Aeq.           |
|----------------|------------------|-----|------|-----------|-----|--------------|------------------|------------------|------------------|--------------|--------|--------------------|
| 213            | (Na Aq, Tr Áq)   | 300 | 600  | Na<br>300 | 600 | 17,2<br>17,2 | 17,140<br>17,145 | 17,420<br>17,245 | 18,845<br>18,725 | 1384<br>1381 | }<br>} | 12442 <sup>c</sup> |
| 214            | (Na Aq, ½ Cí Áq) | 300 | 1800 | 450       | 450 | 17,2<br>17,2 | 17,210<br>17,145 | 16,845<br>16,825 | 18,300<br>18,235 | 1165<br>1148 | }<br>} | 6939               |
| 215 }<br>216 } | (Na Aq, ½ Cí Áq) | 300 | 900  | 450       | 450 | 17,0<br>17,0 | 17,330<br>17,350 | 16,660<br>16,780 | 19,313<br>19,387 | 2121<br>2124 | }<br>} | 12735              |
| 217 }<br>218 } | (Na Aq, ¼ Cí Áq) | 300 | 600  | 450       | 450 | 17,0<br>17,0 | 17,255<br>17,230 | 16,750<br>16,860 | 19,281<br>19,320 | 2083<br>2080 | }<br>} | 12489              |
| 219 }<br>220 } | (Na Aq, Cí Áq)   | 300 | 300  | 450       | 450 | 16,8<br>16,8 | 16,800<br>16,830 | 16,885<br>16,930 | 19,112<br>19,145 | 2072<br>2068 | }<br>} | 12400              |

In den Versuchen, in welchen  $t_c$  sich bedeutend von  $T$  entfernt, ist die Temperatur in Intervallen von einer Minute abgelesen, und dann der wirkliche Werth von  $t_c$  berechnet, wie ich es im Abschnitt I besprochen habe, indem dann

$$t_c = \frac{1}{2} (t_2 + t_3 + t_4 + t_5 + t_6) + (t_2 - t_6)$$

Die einzelnen Temperaturbestimmungen sind folgende:

| No. | $t_1$  | $t_2$  | $t_3$  | $t_4$  | $t_5$  | $t_6$  |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 197 | 21,066 | 21,055 | 21,042 | 21,030 | 21,020 | 21,010 |
| 198 | 20,848 | 20,838 | 20,825 | 20,815 | 20,810 | 20,795 |
| 199 | 20,615 | 20,608 | 20,597 | 20,587 | 20,575 | 20,562 |
| 200 | 18,950 | 18,945 | 18,940 | 18,935 | 18,930 | 18,925 |
| 201 | 18,840 | 18,835 | 18,830 | 18,825 | 18,820 | 18,815 |
| 202 | 20,360 | 20,355 | 20,350 | 20,340 | 20,330 | 20,325 |
| 203 | 20,310 | 20,300 | 20,290 | 20,280 | 20,270 | 20,260 |
| 204 | 20,628 | 20,625 | 20,620 | 20,610 | 20,605 | 20,600 |
| 205 | 20,575 | 20,570 | 20,560 | 20,550 | 20,545 | 20,540 |
| 211 | 19,630 | 19,627 | 19,622 | 19,616 | 19,610 | 19,604 |
| 212 | 19,552 | 19,550 | 19,545 | 19,540 | 19,535 | 19,530 |
| 215 | 19,310 | 19,300 | 19,295 | 19,290 | 19,280 | 19,275 |
| 216 | 19,375 | 19,375 | 19,370 | 19,360 | 19,355 | 19,350 |
| 217 | 19,275 | 19,270 | 19,260 | 19,255 | 19,250 | 19,245 |
| 218 | 19,310 | 19,305 | 19,300 | 19,290 | 19,280 | 19,275 |
| 219 | 19,105 | 19,100 | 19,095 | 19,085 | 19,080 | 19,075 |
| 220 | 19,140 | 19,135 | 19,130 | 19,125 | 19,120 | 19,115 |

Die Berechnung der Versuche geschah in allen Fällen nach der Formel

$$r = a(t_c - t_s) + (b + p)(t_c - t_h) + \frac{a}{450} q.$$

In den Versuchen No. 169 und No. 207 bis 209 ist  $p = 9,7^{\text{er}}$  und  $q = 10^{\text{er}}$ ; in allen übrigen Versuchen ist  $p = 13^{\text{er}}$  und  $q = 0$ .

\* Hieran reihen sich die Versuche über die Reaction des Natrons und der Essigsäure auf essigsäures Natron. Das Detail dieser Versuche ist folgendes:

( $\bar{\text{Na}} \bar{\text{Ac}} \text{Aq}$ ,  $\bar{\text{Na}} \text{Aq}$ )

| No. | $T$  | $t_a$  | $t_b$  | $t_c$  | $r$             | $s$   | pro Aeq.        |
|-----|------|--------|--------|--------|-----------------|-------|-----------------|
| 221 | 18,2 | 18,570 | 18,255 | 18,405 | -4 <sup>c</sup> | { 1/2 | 15 <sup>c</sup> |
|     | 18,2 | 18,225 | 18,160 | 18,200 | +9              |       |                 |

( $\bar{\text{Na}} \bar{\text{Ac}} \text{Aq}$ ,  $\bar{\text{Ac}} \text{Aq}$ )

|     |      |        |        |        |     |       |    |
|-----|------|--------|--------|--------|-----|-------|----|
| 222 | 18,4 | 18,120 | 18,705 | 18,430 | +13 | { 1/2 | 78 |
|     | 18,4 | 18,025 | 18,490 | 18,275 | +13 |       |    |

Es ist in diesen Versuchen  $a = b = 450^{\text{gr}}$ ,  $p = 13,7^{\text{gr}}$  und  $q = 0$ . Da die Neutralisationswärme der Essigsäure  $13155^{\circ}$  ist, erhalten wir demnach

$$(2 \text{ Na Aq, Ac } \overline{\text{Aq}}) = 13170^{\circ}$$

$$(\text{Na Aq, 2 } \overline{\text{Ac Aq}}) = 13233.$$

Zur Bestimmung der Avidität dieser Säuren wurde wie gewöhnlich die Wärmetönung bestimmt bei der Reaction von 1 Aequivalent Schwefelsäure auf 1 Aequivalent des Natronsalzes der fraglichen Säure, und bei der umgekehrten Reaction von 1 Aequivalent der Säure auf 1 Aequivalent schwefelsauren Natrons. Das Detail dieser Versuche ist folgendes:

(Na Q  $\Delta$ q,  $\ddot{S}$   $\Delta$ q)

| No. | Q                                | T                | t <sub>a</sub>       | t <sub>b</sub>       | t <sub>c</sub>       | r                           | s      | pro Acq.          |
|-----|----------------------------------|------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------|--------|-------------------|
| 223 | 1 Mol. Essigsäure                | { 20,0<br>20,1 } | { 20,410<br>20,255 } | { 20,010<br>19,845 } | { 20,610<br>20,450 } | { 378 <sup>c</sup><br>378 } | {<br>} | 2268 <sup>c</sup> |
| 224 | $\frac{1}{2}$ Mol. Oxalsäure     | { 19,8<br>19,7 } | { 20,285<br>20,270 } | { 20,030<br>19,560 } | { 20,228<br>19,990 } | { 78<br>84 }                | {<br>} | 486               |
| 225 | $\frac{1}{4}$ Mol. Weinsäure     | { 19,7<br>19,7 } | { 19,800<br>19,210 } | { 19,827<br>19,173 } | { 20,225<br>19,610 } | { 387<br>393 }              | {<br>} | 2340              |
| 226 | $\frac{1}{2}$ Mol. Citronensäure | { 20,0<br>20,0 } | { 19,295<br>19,238 } | { 19,848<br>19,615 } | { 20,000<br>19,858 } | { 400<br>403 }              | {<br>} | 2406              |

(Na  $\ddot{S}$   $\Delta$ q, Q  $\Delta$ q)

|     |                                  |                  |                      |                      |                      |                |        |      |
|-----|----------------------------------|------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------|--------|------|
| 227 | 1 Mol. Essigsäure                | { 20,2<br>20,2 } | { 21,310<br>20,910 } | { 20,000<br>19,953 } | { 20,615<br>20,400 } | { 28<br>22 }   | {<br>} | —150 |
| 228 | $\frac{1}{2}$ Mol. Oxalsäure     | { 21,5<br>21,5 } | { 21,765<br>21,725 } | { 21,350<br>21,245 } | { 21,380<br>21,310 } | { 159<br>156 } | {<br>} | —945 |
| 229 | $\frac{1}{2}$ Mol. Weinsäure     | { 21,4<br>21,4 } | { 22,170<br>22,110 } | { 20,828<br>21,810 } | { 21,420<br>21,890 } | { 63<br>62 }   | {<br>} | —375 |
| 230 | $\frac{1}{2}$ Mol. Citronensäure | { 20,3<br>20,3 } | { 20,455<br>20,440 } | { 19,970<br>19,995 } | { 20,150<br>20,155 } | { 54<br>54 }   | {<br>} | —324 |

wöl  
und

VII.

stel  
der  
der  
che  
gru  
gle  
W  
fab  
we  
und  
Sä  
chu  
sch  
ein  
ich  
we  
mit

kal  
de  
hal  
de  
Di  
Fä  
ch  
ge  
Cl  
St

In diesen Versuchen, deren Berechnung nach der gewöhnlichen Formel geschah, ist  $a = b = 450^{\text{gr}}$ ,  $p = 13^{\text{gr}}$  und  $q = 0$ .

# VII. Ueber die Chromsäure, Kohlensäure und Schwefelwasserstoffsäure.

Dafs diese drei Säuren in einer Gruppe zusammengestellt sind, ist nur deshalb geschehen, weil sie die letzten der ganzen Reihe von 31 Säuren sind, welche ich bezüglich der Neutralisation untersucht habe, und weil sie ihrem chemischen Verhalten zufolge sich nicht den üblichen Säuregruppen anschliessen. Die beiden letzten Säuren sind zugleich luftförmige Säuren, die nur in geringem Grade in Wasser löslich sind und deshalb ein eigenthümliches Verfahren für die Untersuchung erfordern. Wie wir bald sehen werden, haben meine Untersuchungen für die Chromsäure und Kohlensäure keins von dem Verhalten der übrigen Säuren wesentlich Abweichendes erwiesen. Die Untersuchungen über die Schwefelwasserstoffsäure haben aber entscheidend dargelegt, dafs die *Schwefelwasserstoffsäure eine einbasische Säure ist*, was für die chemische Theorie, wie ich später zeigen werde, von grofser Bedeutung ist. Ich werde nun die Untersuchungen über die einzelnen Säuren mittheilen.

## I. Die Chromsäure.

Das Bestreben der Chromsäure einerseits mit den Alkalien wasserfreie saure Salze, anderseits mit vielen Oxyden basische Salze zu bilden liefs ein eigenthümliches Verhalten dieser Säure erwarten, aber der Versuch hat ein den übrigen Säuren ganz analoges Verhalten dargelegt. Die Chromsäure war aus reinem bi chromsaurem Kali durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd und Zersetzung des chromsauren Silberoxyds mittelst Chlorwasserstoffsäure dargestellt; die Lösung war völlig frei von Silberoxyd und Chlorwasserstoffsäure. Die Chromsäurelösung wurde in der Stärke von  $\text{Cr O}_3 + 400 \text{ H O}$  angewandt; ihr Aequivalent

wog demnach 3650<sup>gr</sup>. Es wurde die Wärmeentwicklung bestimmt bei der Reaction von  $\frac{1}{2}$ , 1 und 2 Aequivalenten Chromsäure auf 1 Aequivalent Natronhydrat, dessen Lösung ebenfalls die Stärke  $\text{NaO} + 400 \text{ HO}$  hatte. Die Resultate sind die folgenden:

| $\alpha$      | ( $\alpha \text{ Na Aq, } \ddot{\text{Cr Aq}}$ ) | ( $\text{Na Aq, } \alpha \ddot{\text{Cr Aq}}$ ) |
|---------------|--|---|
| $\frac{1}{2}$ | 6567 <sup>c</sup>                                | 6291 <sup>c</sup>                               |
| 1             | 12360  | 12360   |
| 2             | 12582  | 13134   |

Wenn ein Aequivalent Chromsäure mit Natron gesättigt wird, steigt die Wärmeentwicklung fast proportional mit der Natronmenge, bis diese ein Aequivalent beträgt und ist dann 12360<sup>c</sup>; das zweite Aequivalent Natron bringt aber nur 22<sup>c</sup> oder kaum 2 Proc. der Neutralisationswärme hervor. Wenn umgekehrt ein Aequivalent Natron mit Chromsäure gesättigt wird, steigt ebenfalls die Wärmeentwicklung fast proportional der Säuremenge, bis diese ein Aequivalent beträgt; das zweite Aequivalent der Säure bringt nur 774<sup>c</sup> oder etwa 6 Proc. der Neutralisationswärme hervor.

Von der Schwefelsäure und Selensäure, mit welchen Säuren die Chromsäure einigermassen verwandt ist, trennt sie sich erstens durch ihre weit geringere Neutralisationswärme (diejenige der Schwefelsäure beträgt für denselben Verdünnungsgrad 15516<sup>c</sup>), zweitens durch die 6 Proc. betragende Wärmeentwicklung des zweiten Säureaequivalents, während das zweite Aequivalent der genannten Säuren eine Wärmeabsorption hervorbringt, die für die Schwefelsäure 6 Proc. und für die Selensäure 3 Proc. der Neutralisationswärme beträgt.

*Dafs die Chromsäure ihren Neutralisationspunkt für gleiche Aequivalente Säure und Natron hat, und dafs sie, in der neuern Sprache der Chemie, eine zweibasische Säure ist, geht unzweideutig aus den Versuchen hervor.*

Ich gebe jetzt das Detail der hiehergehörigen Versuche:

(Na Aq,  $\alpha$  Cr Aq)

| No. | $\alpha$      | a         | b         | T            | $t_a$            | $t_b$            | $t_c$            | r                         | s  | pro Aeq.          |
|-----|---------------|-----------|-----------|--------------|------------------|------------------|------------------|---------------------------|--|-------------------|
| 231 | $\frac{1}{2}$ | Cr<br>300 | Na<br>600 | 18,6<br>18,6 | 18,850<br>18,860 | 18,577<br>18,385 | 19,813<br>19,687 | 1049 <sup>c</sup><br>1048 | $\left. \begin{matrix} 1 \\ 2 \end{matrix} \right\}$ | 6291 <sup>c</sup> |
| 232 | 1             | 450       | 450       | 18,8<br>18,8 | 18,900<br>18,905 | 18,878<br>18,800 | 20,578<br>20,537 | 1547<br>1543              | $\left. \begin{matrix} 1 \\ 2 \end{matrix} \right\}$ | 12360             |
| 233 | 2             | Na<br>300 | Cr<br>600 | 18,8<br>18,8 | 18,950<br>18,975 | 18,912<br>18,915 | 20,123<br>20,127 | 1097<br>1092              | $\left. \begin{matrix} 1 \\ 2 \end{matrix} \right\}$ | 13134             |

Es ist in diesen Versuchen  $p = 9^{\text{sr}}, 7$  und  $q = 10^{\text{c}}$ ; die Berechnung geschieht nach der Formel

$$r = a(t_c - t_a) + (a + p)(t_c - t_b) + \frac{a}{450} q.$$

Das Aequivalent des Chroms ist bei der Analyse der Lösung zu 26,2 angenommen.

## II. Die Kohlensäure.

Da die Kohlensäure unter gewöhnlichem Luftdruck nur sehr wenig in Wasser löslich ist, und da alle bisher mitgetheilten Versuche auf die in Wasser gelösten Säuren bezogen sind, so war es nothwendig die *Absorptionswärme bei der Lösung der Kohlensäure in Wasser* zu bestimmen. Die Lösung der Kohlensäure geschah bei gewöhnlichem Luftdruck in einer geschlossenen Glaskugel von 500 Cubikcentimeter Inhalt, welche im Innern des Calorimeters angebracht wurde. Die Temperatursteigung wurde beobachtet, und die Menge der absorbirten Kohlensäure gleich nach Ende des Versuchs bestimmt mittelst eines speciell dazu hergestellten Apparats, dessen ich mich für eine große Anzahl von Bestimmungen bedient habe, und den ich gelegentlich beschreiben werde; das Grundprincip ist dasselbe wie gewöhnlich, nämlich Entwicklung der Säure im luftförmigen Zustande und darauf folgende Absorption durch Natron; nur war eine specielle Einrichtung des Apparats zur Erzielung genauer Resultate nothwendig. Da die Temperatur bei der Absorption der Kohlensäure in Wasser nur etwa  $0^{\circ},2$  steigt, war es nothwendig jede fremde Wärmequelle zu beseitigen. Die Kohlensäure wurde erst durch Wasser von derselben Temperatur wie die Luft geleitet, um mit Wasserdampf gesättigt zu werden, denn in diesem Zustande tritt auch der nicht absorbirte Theil der Säure aus dem Calorimeter heraus. Durch vorläufige Versuche hatte ich die Erfahrung gemacht, daß, wenn das Wasser in der Glaskugel, die als Calorimeter diente, gleiche Temperatur wie die Luft hatte, ein mit Wasserdampf gesättigter Luftstrom 15 Minuten lang durch das Wasser der Glaskugel streichen konnte, ohne daß die Temperatur desselben sich um  $0^{\circ},002$  änderte. Ebenfalls hatte ich die Beobachtung gemacht, daß, wenn das Wasser sich mit Kohlensäure im Calorimeter gesättigt hatte, die Kohlensäure 15 Minuten durchs Calorimeter streichen konnte, ohne eine Aenderung der Temperatur hervorzubringen. Um aber mögliche Unregelmäßigkeiten

bei einem durch einer längeren Zeit ausgedehnten Versuch zu vermeiden, wurde das Wasser nicht ganz mit Kohlensäure gesättigt, denn vorläufige Versuche hatten mir gezeigt, daß die Kohlensäure anfangs ziemlich rasch vom Wasser absorbiert wird, das Wasser in 6 Minuten sich bis etwa zwei Drittel sättigt, und daß es deshalb genauer seyn würde nicht das Maximum der Sättigung abzuwarten. Der Versuch beginnt deshalb damit, daß kohlensäurefreie, feuchte atmosphärische Luft durch das Wasser geleitet wird, um die nöthige Bewegung desselben hervorzubringen: sobald die Temperatur constant geworden ist, tritt der Kohlensäurestrom statt des Luftstroms ein, und der Versuch wird nun 5 bis 6 Minuten hindurch fortgesetzt, alsdann die Temperatursteigung notirt und das Wasser der Analyse unterworfen. In den drei unten als No. 234 mitgetheilten Versuchen war die Temperatursteigung im Mittel  $0^{\circ},186$ , die absorbirte Kohlensäure im Mittel  $0,640^{\text{grm}}$  ( $1,422^{\text{grm}}$  pro Liter Wasser) und das Resultat

$$(\bar{C}, Aq) = 2941^{\circ}$$

mit einer Abweichung von  $+16^{\circ}$  und  $-24^{\circ}$  vom Mittel.

Wenn ich in einem späteren Abschnitte über die Hydrate und das Verhalten derselben zum Wasser berichten werde, komme ich auf die Bedeutung dieser Gröfse zurück. Hier habe ich sie nur mitgetheilt, um sie für den vorliegenden Zweck benutzen zu können.

Zur Bestimmung der Neutralisationsphänomene der Kohlensäure wurden drei Versuchsreihen angestellt. Die erste Versuchsreihe hatte den Zweck die eigentliche Neutralisationswärme zu bestimmen; es wurde der Versuch ganz auf dieselbe Weise ausgeführt wie derjenige zur Bestimmung der Wärmeentwicklung bei der Absorption von Kohlensäure in Wasser, nur daß das Gefäß des Calorimeters Natronlösung anstatt Wasser enthielt. Die Stärke der Natronlösung betrug  $\text{NaO} + 400 \text{HO}$ . Aus den unten als No. 235 mitgetheilten vier Versuchen, in welchen die Menge der absorbirten Kohlensäure von  $0,914$  bis  $1,714^{\text{grm}}$  variierte, resultirt die

durch *Neutralisation der luftförmigen Kohlensäure* mittelst *Natron* entwickelte Wärmemenge

$$(\text{Na Aq, C}) = 13033^{\circ}$$

mit einer Abweichung von  $+138^{\circ}$  und  $-140^{\circ}$  vom Mittel. Ziehen wir von dieser Gröfse die durch die Absorption der Säure entwickelte Wärmemenge

$$(\ddot{\text{C}}, \text{Aq}) = 2941^{\circ}$$

ab, so erhalten wir die durch *Neutralisation von Kohlensäurewasser* mit *Natronlösung* entwickelte Wärmemenge, oder

$$(\text{Na Aq, C Aq}) = 10092^{\circ}$$

In der zweiten Versuchsreihe wurde doppelkohlensaures Natron mit einer äquivalenten Menge Natron versetzt, um die Wärmeentwicklung bei der Aufnahme des zweiten Äquivalents Kohlensäure zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde die Natronlösung,  $\text{Na} + 400 \text{ H}$ , mit Kohlensäure übersättigt, der Ueberschufs der Kohlensäure durch atmosphärische Luft ausgetrieben, und die Lösung nach angeführter Analyse genau auf die Zusammensetzung  $\text{Na C} + 400 \text{ H}$  gebracht. Die also gewonnene Lösung wurde alsdann mit einer äquivalenten Menge Natronlösung in dem gewöhnlichen Calorimeter gemischt und die Wärmeförmung bestimmt; es resultirt aus den unten angegebenen Versuchen No. 236, dafs

$$(\text{Na C}^2 \text{ Aq, Na Aq}) = 9168^{\circ}$$

mit einer Abweichung von  $\pm 8^{\circ}$  vom Mittel. Da nun nach den von mir entwickelten Grundprincipien

$$(\text{Na Aq, 2 C Aq}) + (\text{Na C}^2 \text{ Aq, Na Aq}) = 2 (\text{Na Aq, C Aq})$$

ist, so folgt

$$(\text{Na Aq, 2 C Aq}) = 11016^{\circ}$$

und ferner

$$(\text{Na C Aq, C Aq}) = 924^{\circ}$$

Die dritte Versuchsreihe umfasst die Versuche bezüglich der Reaction von Natron auf eine aequivalente Menge einfach kohlensaures Natron. Die Versuche No. 237 geben

$$(\text{Na } \ddot{\text{C}} \text{ Aq, Na Aq}) = 204^{\circ}.$$

Da nun

$$(\text{Na Aq, } \ddot{\text{C}} \text{ Aq}) + (\text{Na } \ddot{\text{C}} \text{ Aq, Na Aq}) = 2 (\text{Na Aq, } \frac{1}{2} \ddot{\text{C}} \text{ Aq}),$$

so folgt

$$(\text{Na Aq, } \frac{1}{2} \ddot{\text{C}} \text{ Aq}) = 5148^{\circ}.$$

Die Neutralisationsphänomene der Kohlensäure lassen sich demnach folgendermaßen schematisch ausdrücken:

| $\alpha$      | $(\text{Na Aq, } \alpha \ddot{\text{C}} \text{ Aq})$ | $(\alpha \text{ Na Aq, } \ddot{\text{C}} \text{ Aq})$ |
|---------------|--|---|
| $\frac{1}{2}$ | 5148°  | 5508°   |
| 1             | 10092  | 10092   |
| 2             | 11016  | 10296   |

oder in Worten:

- 1) Wenn ein Aequivalent Natron in wässriger Lösung mit einer wässrigen Lösung von Kohlensäure gesättigt wird, so steigt die Wärmemenge fast proportional der Säuremenge, bis diese ein Aequivalent beträgt und ist dann 10092°. Das zweite Aequivalent Kohlensäure bringt eine Wärmeentwicklung von etwa 9 Proc. der Neutralisationswärme hervor.
- 2) Wenn ein Aequivalent Kohlensäurewasser mit Natronlösung neutralisirt wird, so steigt die Wärmemenge fast proportional der Natronmenge, bis diese ein Aequivalent beträgt; ein zweites Aequivalent Natron vermehrt die Wärmeentwicklung nur um 2 Proc.
- 3) Wird statt wässriger Kohlensäure die Säure im luftförmigen Zustande angewandt, so ist die Wärmeentwicklung um 2941° größer für jedes Aequivalent der Säure, weil ein Aequivalent Kohlensäure durch Absorption im Wasser 2941° entwickelt.

Das ganze Verhalten der Kohlensäure erinnert sehr an dasjenige der schwefligen und selenigen Säuren; ich werde

später auf die wahrscheinliche Ursache dieser Analogie zurückkommen.

Ein ganz besonderes Interesse haben die eben gewonnenen Zahlen dadurch, daß sie mit denen, welche ich für die Borsäure bestimmt habe (siehe Abschnitt IV), fast vollständig übereinstimmen. In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Neutralisationsversuche mit der Kohlensäure und der Borsäure in abgerundeten Zahlen zusammengestellt; die zwei letzten Ziffern sind weggelassen, weil sie immer als unsicher zu betrachten sind, und die Resultate sind demnach in Hunderten von Wärmeeinheiten ausgedrückt, was durch die beiden Punkte hinter der Zahl angedeutet wird.

( $\alpha$  N Aq, Q Aq)

| Q               | $\alpha$      |               |        |               |        |        |
|-----------------|---------------|---------------|--------|---------------|--------|--------|
|                 | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{2}$ | 1      | $\frac{3}{2}$ | 2      | 3      |
| CO <sup>2</sup> | —             | 55 ..         | 101 .. | —             | 103 .. | —      |
| BO <sup>2</sup> | 32 ..         | 55,5          | 100    | 102 ..        | —      | 103 .. |

(Na Aq,  $\alpha$  Q Aq)

| Q               | $\alpha$      |               |               |        |        |        |
|-----------------|---------------|---------------|---------------|--------|--------|--------|
|                 | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{3}{4}$ | 1      | 2      | 4      |
| CO <sup>2</sup> | —             | 51 ..         | —             | 101 .. | 110 .. | —      |
| BO <sup>2</sup> | 34 ..         | —             | 68 ..         | 100    | 111    | 129 .. |

Die Uebereinstimmung zwischen diesen Zahlen ist fast vollständig. Durch dieses unerwartete Resultat hat ein von mir schon vor Jahren gefaßter Gedanke bezüglich der Constitution der Borsäure sehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen; es ist nämlich meine Meinung, daß das Aequivalent des Bors 10 (das Atom 20), und daß die Formel der Borsäure BO<sup>2</sup> seyn müsse. Ich bin jetzt mit Untersuchungen beschäftigt, um die Frage näher entscheiden zu können.

Ich gebe jetzt das Detail der eben genannten Versuche.

(CO<sup>2</sup>, Aq)

| No. | T    | t <sub>1</sub> | t <sub>2</sub> | c     | pro Aeq.          |                   |
|-----|------|----------------|----------------|-------|-------------------|-------------------|
| 234 | 18,8 | 18,695         | 18,870         | 0,601 | 2948 <sup>c</sup> | 2941 <sup>c</sup> |
|     | 18,4 | 18,295         | 18,485         | 0,659 | 2917              |                   |
|     | 19,0 | 18,912         | 19,105         | 0,660 | 2957              |                   |

Die Wassermenge des Calorimeters ist  $a = 450^{\text{gr}}$ ; das Aequivalent des Calorimeters  $p = 14,6$ ;  $t_1$  und  $t_2$  sind die Temperaturen vor und nach der Absorption der Kohlensäure;  $c$  ist das Gewicht der absorbirten Kohlensäure in Grammen. Das Resultat berechnet sich nach der Formel

$$R = (a + p) (t_2 - t_1) \cdot \frac{22}{c}.$$

Die Versuche über die Absorption der Kohlensäure durch Natronlauge sind die folgenden:

(Na Aq, C)

| No. | T    | t <sub>1</sub> | t <sub>2</sub> | c     | pro Aeq.           |                    |
|-----|------|----------------|----------------|-------|--------------------|--------------------|
| 235 | 18,3 | 17,502         | 18,690         | 0,914 | 13171 <sup>c</sup> | 13033 <sup>c</sup> |
|     | 18,2 | 17,600         | 18,890         | 1,008 | 12968              |                    |
|     | 18,8 | 17,672         | 19,888         | 1,714 | 13101              |                    |
|     | 18,5 | 17,858         | 19,255         | 1,098 | 12893              |                    |

Das Calorimeter faßte 450<sup>gr</sup> Natronlauge von der Stärke Na + 400 H; es ist demnach  $a = 446$ . Die übrigen Größen und die Formel für die Berechnung sind dieselben wie beim Versuch No. 234.

(Na C<sup>2</sup> Aq, Na Aq)

| No. | T    | t <sub>a</sub> | t <sub>b</sub> | t <sub>c</sub> | r                 | s   | pro Aeq.          |
|-----|------|----------------|----------------|----------------|-------------------|-----|-------------------|
| 236 | 18,7 | 18,195         | 18,205         | 19,450         | 1147 <sup>c</sup> | 1/4 | 9168 <sup>c</sup> |
|     | 18,7 | 18,185         | 18,300         | 19,490         | 1145              |     |                   |

Die Versuche sind nach der Mischungsmethode in dem in Abschnitt I. beschriebenen Calorimeter angestellt. Es ist  $a = b = 450^{\text{gr}}$ ,  $p = 9,7^{\text{gr}}$  und  $q = 10^{\text{c}}$ . Die Formel für die Berechnung ist

$$r = a(t_c - t_a) + (b + p)(t_c - t_b) + \frac{a}{450} q.$$

(Na C Aq, Na Aq)

| No.   | T    | $t_a$  | $t_b$  | $t_c$  | r               | s               | pro Aeq.         |
|-------|------|--------|--------|--------|-----------------|-----------------|------------------|
| 237 } | 18,8 | 18,515 | 18,405 | 18,475 | 23 <sup>c</sup> | } $\frac{1}{3}$ | 204 <sup>c</sup> |
|       | 18,8 | 18,552 | 18,487 | 18,540 | 28              |                 |                  |

Es haben  $a$ ,  $b$ ,  $p$  und  $q$  denselben Werth wie in den Versuchen No. 236.

### III. Die Schwefelwasserstoffsäure.

Meine Untersuchungen über die Schwefelwasserstoffsäure haben ein für die chemische Theorie höchst wichtiges Resultat gegeben, indem es aus diesen Untersuchungen ganz bestimmt hervorgeht, daß die Schwefelwasserstoffsäure eine einbasische Säure ist, oder daß das Molecul der Säure (zwei Aequivalente oder  $\text{H}_2\text{S}$ ) nur ein Aequivalent Natron zu neutralisiren vermag.

Die Versuche mit der Schwefelwasserstoffsäure wurden ganz auf dieselbe Weise angestellt wie die eben besprochenen mit der Kohlensäure. Es wurde erst die Wärmeentwicklung bei der Absorption der Säure durch Wasser bestimmt; dann die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation des Natrons durch Schwefelwasserstoffgas; ferner die Reaction des Natrons auf Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium und endlich die Reaction der Schwefelwasserstoffsäure auf Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium.

Die quantitativen Bestimmungen der Schwefelwasserstoffsäure wurden ganz in der Art wie diejenigen der Kohlensäure ausgeführt; die Säure wurde luftförmig entwickelt und in Absorptionsapparaten gewogen. Die Methode ist völlig genau und jeder andern vorzuziehen.

Die Wärmeentwicklung bei der *Absorption von Schwefelwasserstoff durch Wasser* ist nach den unter No. 238 mitgetheilten fünf Versuchen

$$(\text{SH}, \text{Aq}) = 2337^{\circ}$$

mit einer Abweichung von  $+28^{\circ}$  und  $-42^{\circ}$  vom Mittel. Die Absorptionswärme des Schwefelwasserstoffs ist demnach etwas geringer als diejenige der Kohlensäure.

Die Wärmeentwicklung bei der *Absorption des Schwefelwasserstoffgases durch Natronlösung* beträgt nach den Versuchen No. 239

$$(\text{Na Aq}, \text{SH}) = 6278^{\circ}$$

Ziehen wir von dieser Gröfse diejenige ab, welche der Absorption der Säure durch Wasser entspricht, so haben wir

$$(\text{Na Aq}, \text{SH Aq}) = 3901^{\circ}$$

Mit dieser Gröfse ist aber bei weitem nicht das Maximum der Wärmeentwicklung erreicht, das ein Aequivalent Natron mit Schwefelwasserstoffsäure zu entwickeln im Stande ist. Die Wärmeentwicklung setzt sich nämlich proportional der Säuremenge fort, bis diese 2 Aequivalente gegen 1 Aequivalent beträgt. In den unten als No. 242 mitgetheilten Versuchen, in welchen die Reaction von Natronlösung auf Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium untersucht wurde, geht hervor, dafs

$$(\text{Na S} \cdot \text{HS Aq}, \text{Na Aq}) = 64^{\circ}$$

Da nun ferner

$$(\text{Na Aq}, 2 \text{SH Aq}) + (\text{Na S} \cdot \text{HS Aq}, \text{Na Aq}) = 2 (\text{Na Aq}, \text{SH Aq}),$$

so folgt

$$(\text{Na Aq}, 2 \text{SH Aq}) = 7738^{\circ}$$

oder sehr nahe die doppelte Gröfse der Wärmeentwicklung bei der Reaction von 1 Aequivalent der Säure auf 1 Aequivalent Natron.

Hiermit ist nun die Neutralisation beendet; denn eine fernere Vermehrung ruft keine bemerkbare Wärmetönung hervor.

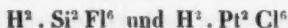
Dieses Verhalten der Schwefelwasserstoffsäure hat ein großes theoretisches Interesse. Es zeigt nämlich, daß das Molecül der Schwefelwasserstoffsäure ( $S^2H^2$ ) nur ein Aequivalent ausmacht, und daß die rationelle Formel dieser Verbindung



seyn muß, indem nur das eine Atom Wasserstoff in wässriger Lösung durch Natrium vertreten werden kann, ganz in Analogie mit der Wasserstoffsäure des Chlors, Broms, Jods und Cyans, deren Formel



jener der Schwefelwasserstoffsäure entspricht, indem das Radical  $HS^2$  die Stelle des Chlors vertritt, aber ganz verschieden von den zweibasischen Wasserstoffsäuren wie die Fluorkieselsäure und die Chlorplatinssäure, deren Molecularformel



oder nach der atomistischen Schreibart



ist, und in welchen beide Atome Wasserstoff in wässriger Lösung durch Natrium unter gleich großer Wärmeentwicklung vertreten werden können (siehe Abschnitt IV).

Um den einbasischen Charakter der Schwefelwasserstoffsäure vollständig zu constatiren, wurde das Verhalten zu andern in Wasser löslichen Basen untersucht, und ich wählte die von Natronhydrat sehr verschiedenen Basen *Barythydrat* und *Ammoniakwasser*. Das Resultat dieser Untersuchungen stimmt ganz mit dem oben mitgetheilten. Es ist nach den Versuchen No. 240 und 243

$$(Ba \text{ Aq, } SH \text{ Aq}) = 3985^\circ$$

$$(Ba \text{ Aq, } 2 SH \text{ Aq}) = 7874$$

und ebenso nach den Versuchen No. 241 und 244

$$(NH_3 \text{ Aq, } SH \text{ Aq}) = 3172^\circ$$

$$(NH_3 \text{ Aq, } 2 SH \text{ Aq}) = 6196.$$

Die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation eines Aequivalents Baryt- oder Ammoniakwasser steigt demnach

proportional der Menge der Schwefelwasserstoffsäure, bis diese zwei Aequivalente ausmacht, ganz wie es beim Verhalten zum Natron gefunden wurde. Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass in wässriger Lösung ein Aequivalent Basis zwei Aequivalente Schwefelwasserstoff sättigen oder dass das Molekül des Schwefelwasserstoffs  $H^2 S^2$  oder  $H^2 S$  einbasisch ist, und dass die rationelle Formel wie oben angegeben



seyn mufs.

Die Analogie mit den einbasischen Wasserstoffsäuren zeigt sich ferner durch eine Vergleichung der Wärmeentwicklung, welche die Neutralisation dieser Basen einerseits mit Schwefelwasserstoff und anderseits mit z. B. Chlorwasserstoff begleitet.

Ich habe die Wärmeentwicklung bei Neutralisation von Baryt und Ammoniak mit Chlorwasserstoffsäure bestimmt; das Detail dieser Versuche, welche einer andern Versuchsreihe angehören, werde ich später mittheilen.

Ich habe gefunden

$$(Ba \text{ Aq, } H \text{ Cl Aq}) = 13914^{\circ}$$

$$(NH_3 \text{ Aq, } H \text{ Cl Aq}) = 12294^{\circ}.$$

Die Neutralisationswärme für Natron und Chlorwasserstoffsäure ist nach dem im Abschnitt I. mitgetheilten Versuchen:

$$(Na \text{ Aq, } H \text{ Cl Aq}) = 13740^{\circ}.$$

Vergleichen wir nun diese Zahlen mit denjenigen, welche ich für die Schwefelwasserstoffsäure gefunden habe, erhalten wir:

| $R =$                                 | Ba                 | Na                 | $NH_3$             |
|---------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| $(R \text{ Aq, } H \text{ Cl Aq})$    | 13914 <sup>c</sup> | 13740 <sup>c</sup> | 12294 <sup>c</sup> |
| $(R \text{ Aq, } H_2 S_2 \text{ Aq})$ | 7874               | 7738               | 6196               |
| Differenz                             | 6040               | 6002               | 6098               |

1) In der von Favre und Silbermann gemachten Bestimmung dieser Zahl (*Ann. chim. et phys. Sér. III, Vol. 87 p. 494*) ist ein Fehler von etwa 10 Proc.; denn die Zahl wird als 13536<sup>c</sup> angegeben.

*Die Differenz der Neutralisationswärme eines Molecüls Chlorwasserstoffsäure und eines Molecüls (zwei Aequivalente) Schwefelwasserstoffsäure ist demnach eine constante Gröfse.* Diese constante Differenz in der Neutralisationswärme zweier Säuren mit verschiedenen Basen ist schon in den ersten Stadien der thermo-chemischen Untersuchungen, z. B. von Hess, als wahrscheinlich nachgewiesen, ich habe dieses Verhalten schon im Abschnitt I. (diese Ann. Bd. 138, S. 505) berührt, verweise aber bezüglich der theoretischen Begründung auf meine Mittheilung in diesen Annalen Bd. 88, S. 356.

Aus meinen Untersuchungen geht demnach deutlich hervor, dafs die sogenannten neutralen Schwefelverbindungen in wäfriger Lösung nicht existiren können. Das Einfach-Schwefelnatrium löst sich in Wasser unter Zersetzung, und die Lösung enthält eine Mischung von Natriumsulphhydrat ( $\text{Na. SH}$ ) und Natronhydrat ( $\text{Na. OH}$ ), und ganz auf ähnliche Weise verhalten sich die übrigen in Wasser löslichen Schwefelverbindungen. Durch doppelte Zersetzung von schwefelsaurer Magnesia mit Bariumsulphhydrat läfst sich auch leicht das Magnesiumsulphhydrat ( $\text{Mg S}^2\text{H}$  oder  $\text{Mg. 2SH}$ ) rein darstellen. Die Lösung des Magnesiumsulphhydrat verhält sich wie diejenige des Bariumsulphhydrat, nur dafs sie sich durch Kochen der Lösung ziemlich leicht zersetzt unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Ausscheidung von Magnesiahydrat.

*Die Hauptresultate dieser Untersuchung über die Schwefelwasserstoffsäure lassen sich folgendermassen zusammenstellen.*

- 1) Wenn ein Aequivalent Natron, Baryt oder Ammoniak in wäfriger Lösung mit in Wasser gelöstem Schwefelwasserstoff gesättigt wird, so steigt die Wärmeentwicklung proportional der Säuremenge bis diese zwei Aequivalente beträgt. Die Wärmeentwicklung ist dann:

$$(\text{Ba Aq}, 2 \text{ SH Aq}) = 7874^{\circ}$$

$$(\text{Na Aq}, 2 \text{ SH Aq}) = 7738$$

$$(\text{NH}^+ \text{ Aq}, 2 \text{ SH Aq}) = 6196.$$

Eine Vermehrung der Säuremenge über zwei Aequivalente hinaus bringt keine bemerkungswerthe Aenderung der Neutralisationswärme hervor.

- 2) Die durch Neutralisation der Schwefelwasserstoffsäure mit Baryt, Natron und Ammoniak entwickelte Wärme ist um ein Constantes kleiner als diejenige, welche die Neutralisation der Chlorwasserstoffsäure mit den genannten Basen begleitet.
- 3) Die Schwefelwasserstoffsäure ist als eine einbasische Wasserstoffsäure zu betrachten von der Formel  $\text{H} \cdot \text{S}^2\text{H}$ , in welcher nur das eine Aequivalent Wasserstoff sich auf nassem Wege durch Barium, Natrium oder Ammonium ersetzen läßt.
- 4) Die Lösungen der normalen Schwefelmetalle in Wasser, z. B. Schwefelnatrium, sind als Mischungen von Hydraten und Sulphhydraten zu betrachten; in wässriger Lösung existiren die Schwefelmetalle nur als Sulphhydrate von der Formel  $\text{R} \cdot \text{S}^2\text{H}$ . Das Radikal  $\text{S}^2\text{H}$  vertritt die Stelle des Chlors in der Chlorwasserstoffsäure.
- 5) Durch Absorption von Schwefelwasserstoff in Wasser entwickelt sich Wärme; ich habe gefunden
 
$$(\text{Aq}, \text{SH}) = 2377$$

- 6) Aus der Analogie des Schwefelwasserstoffs mit dem Wasser folgt, dafs das Wasser ebenfalls als eine einbasische Säure zu betrachten ist, und das die rationelle Formel das Wasser  $\text{H} \cdot \text{O}^2\text{H}$  oder  $\text{H} \cdot \text{OH}$  seyn mufs, ganz in Analogie mit den herrschenden Ansichten der neueren Chemie.

Die experimentellen Grundlagen dieser Untersuchung sind folgende. Die Bestimmungen der Absorptionswärme

des Schwefelwasserstoffs wurde wie diejenige der Kohlensäure ausgeführt. Er ist gefunden

.(Aq, SH)

| No. | T    | t <sub>1</sub> | t <sub>2</sub> | c     | pro Aeq.          |                   |
|-----|------|----------------|----------------|-------|-------------------|-------------------|
| 238 | 16,1 | 15,955         | 16,340         | 1,291 | 2335 <sup>c</sup> | 2377 <sup>c</sup> |
|     | 17,4 | 17,295         | 17,578         | 0,940 | 2357              |                   |
|     | 18,4 | 18,248         | 18,648         | 1,312 | 2387              |                   |
|     | 20,1 | 20,012         | 20,340         | 1,068 | 2405              |                   |
|     | 17,0 | 16,957         | 17,255         | 0,972 | 2401              |                   |

Es ist die Wassermenge  $a = 450^{\text{gr}}$ ,  $p = 10,6$ ;  $c$  die absorbirte Menge Schwefelwasserstoff; die Formel für die Berechnung:

$$R = (a + p) (t_2 - t_1) \frac{17}{c}.$$

Der Luftdruck betrug 770<sup>mm</sup>. Die Reduction auf normalen Luftdruck ändert die Gröfsen nur um einige Einheiten.

(Na Aq, SH)

| No. | T    | t <sub>1</sub> | t <sub>2</sub> | c     | pro Aeq.          |                   |
|-----|------|----------------|----------------|-------|-------------------|-------------------|
| 239 | 18,2 | 17,160         | 19,185         | 5,036 | 6294 <sup>c</sup> | 6278 <sup>c</sup> |
|     | 18,1 | 17,100         | 19,115         | 5,036 | 6263              |                   |

Das Calorimeter enthielt  $\frac{1}{4}$  Aequivalent Natronlösung (Aeq = 3631); die Wassermenge ist demnach  $a = 900^{\text{gr}}$ ; ferner  $p = 18,2^{\text{gr}}$ . Der Luftdruck betrug 773<sup>mm</sup>; die Berechnung geschah wie oben.

(Ba Aq, SH)

| No. | T    | t <sub>1</sub> | t <sub>2</sub> | c     | pro Aeq.          |                   |
|-----|------|----------------|----------------|-------|-------------------|-------------------|
| 240 | 20,3 | 18,800         | 21,595         | 2,998 | 6371 <sup>c</sup> | 6362 <sup>c</sup> |
|     | 20,0 | 19,055         | 21,340         | 2,458 | 6353              |                   |

Es ist  $a = 392^{\text{gr}}$ ,  $p = 10^{\text{gr}}$ . Der Luftdruck 780<sup>mm</sup>. Die Formel für die Berechnung wie oben.

| No. | T                 | t <sub>1</sub>      | t <sub>2</sub>      | c                   | pro Aeq.          |                   |
|-----|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------|-------------------|
| 241 | 16,5 <sup>o</sup> | 15,328 <sup>o</sup> | 17,400 <sup>o</sup> | 2,601 <sup>gr</sup> | 5551 <sup>c</sup> | 5549 <sup>c</sup> |
|     | 16,9              | 15,935              | 17,900              | 2,470               | 5544              |                   |
|     | 17,3              | 16,110              | 18,490              | 2,989               | 5551              |                   |

Es ist  $a = 400^{\text{gr}}$ ,  $p = 10^{\text{gr}}$ , der Luftdruck 780<sup>mm</sup>.

Durch Subtraction des Werthes No. 238 von den folgenden No. 239 bis 241 erhält man die Werthe:

$$(\text{Na Aq, SH Aq}) = 6278 - 2377 = 3901^{\circ}$$

$$(\text{Ba Aq, SH Aq}) = 6362 - 2377 = 3985$$

$$(\text{NH}^3 \text{ Aq, SH Aq}) = 5549 - 2377 = 3172.$$

(Na HS<sup>2</sup> Aq, Na Aq)

| No. | T                 | t <sub>a</sub>      | t <sub>b</sub>      | t <sub>c</sub>      | r               | s               | pro Aeq.        |
|-----|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 242 | 18,9 <sup>o</sup> | 18,745 <sup>o</sup> | 18,950 <sup>o</sup> | 18,850 <sup>o</sup> | 11 <sup>c</sup> | } $\frac{1}{3}$ | 64 <sup>c</sup> |
|     | 18,9              | 18,755              | 18,905              | 18,825              | 5               |                 |                 |

(Ba HS<sup>2</sup> Aq, Ba Aq)

|     |      |        |        |        |    |                 |    |
|-----|------|--------|--------|--------|----|-----------------|----|
| 243 | 18,0 | 18,120 | 17,900 | 18,015 | 14 | } $\frac{1}{3}$ | 96 |
|     | 18,1 | 18,140 | 18,100 | 18,120 | 10 |                 |    |

(NH<sup>4</sup> HS<sup>2</sup> Aq, NH<sup>3</sup> Aq)

|     |      |        |        |        |    |                 |     |
|-----|------|--------|--------|--------|----|-----------------|-----|
| 244 | 17,8 | 17,680 | 17,890 | 17,800 | 23 | } $\frac{1}{3}$ | 148 |
|     | 17,9 | 17,800 | 17,890 | 17,850 | 14 |                 |     |

Diese Versuche sind alle im Mischungs calorimeter ange stellt; es ist  $a = b = 450^{\text{gr}}$ ,  $p = 18^{\text{gr}}$  und  $q = 10^{\circ}$ . Die Formel ist:

$$r = a(t_c - t_a) + (b + p)(t_c - t_b) + \frac{a}{450} q.$$

Aus diesen Werthen, combinirt mit den Werthen No. 239 bis 241, resultirt nach der allgemeinen Gleichung:

$$(\text{R Aq, 2 SH Aq}) + (\text{RHS}^2 \text{ Aq, R Aq}) = 2(\text{R Aq, SH Aq})$$

$$(\text{Na Aq, 2 SH Aq}) = 7802^{\circ} - 64^{\circ} = 7738^{\circ}$$

$$(\text{Ba Aq, 2 SH Aq}) = 7970 - 96 = 7874$$

$$(\text{NH}^3 \text{ Aq, 2 SH Aq}) = 6344 - 148 = 6196$$

als die wahre Neutralisationswärme der Schwefelwasserstoffsäure bezüglich der drei genannten Basen.

VIII. Zusammenstellung der Resultate bezüglich der Neutralisation und Basicität der Säuren.

In den vorhergehenden sieben Abschnitten habe ich meine Untersuchungen über das Verhalten einer grossen Anzahl Säuren bei der Neutralisation mitgetheilt. Im Ganzen habe ich 31 Säuren von den verschiedenen Gebieten der Chemie untersucht, und ich werde jetzt sämtliche Hauptresultate tabellarisch zusammenstellen, bevor ich diese einer Discussion unterwerfe.

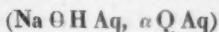
Man wird sich erinnern, dass die Versuche durchgehend auf die Weise ausgeführt sind, dass wässrige, stark verdünnte Lösungen der Säuren mit ebenfalls stark verdünnten Lösungen von Natronhydrat in verschiedenen Verhältnissen gemischt wurden, um die Abhängigkeit der Wärmeentwicklung von den relativen Aequivalentverhältnissen der Säure und der Basis näher zu bestimmen. Bei einer Mehrzahl von Säuren ist die Wärmeentwicklung für drei verschiedene Verhältnisse bestimmt, nämlich für das eigentliche Aequivalentverhältniss, für einen Ueberschuss der Säure und für einen Ueberschuss der Basis. Bei mehreren Säuren ist die Wärmeentwicklung für 5 bis 6 verschiedene Verhältnisse bestimmt. Es unterscheiden sich dadurch meine Untersuchungen von den älteren der Art, indem diese grösstentheils nur die Neutralisationswärme bestimmten, woraus keine Auskunft bezüglich der Constitution der Säuren hervorgeht.

Die normale Concentration meiner Lösungen ist diejenige, dass jedes Aequivalent der Säure oder des Natron 400 Aequivalent Wasser zur Auflösung enthält, und jedes Aequivalent des gebildeten Salzes demnach 800 Aequivalente Wasser.

In den vorhergehenden, die Specialuntersuchungen enthaltenden, Abschnitten sind alle Grössen nach den Aequivalentzahlen berechnet; für die fernere Discussion ist es aber

zweckmäßig sämtliche Resultate auf die molecularen Formeln zu beziehen, weil diese den physikalischen Eigenschaften der Körper besser entsprechen als die älteren Äquivalentformeln.

Ich gebe die Resultate in zwei Tafeln; die erste enthält die Wärmeentwicklung, welche entsteht, wenn ein Molecül Natronhydrat auf verschiedene Quantitäten Säurehydrat reagirt; es ist diese Reaction durch die Formel



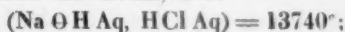
ausgedrückt, in der Q das Molecül der Säure und  $\alpha$  die Anzahl der Säuremolecüle bezeichnet. Die zweite Tafel enthält die Wärmeentwicklung bei der Reaction von einem Molecüle Säurehydrat auf verschiedene Mengen Natronhydrat, welche Reaction durch die Formel



ausgedrückt wird, in der  $\alpha$  die Anzahl Molecüle Natronhydrat bezeichnet.

Die Größe der Molecüle ist die gewöhnlich angenommene z. B.  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}^2\text{S}$ ,  $\text{B}^2\text{O}^3$ ,  $\text{PH}^3\text{O}^4$ ,  $\text{P}^2\text{H}^1\text{O}^7$  usw.

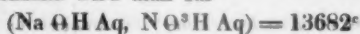
Als Einheit der Atomzahlen gilt  $H = 1^{\text{em}}$  und das Resultat drückt die Anzahl Wärmeeinheiten (1 Gramm,  $1^\circ \text{C.}$ ) aus, welche die durch die Formel bezeichneten Quantitäten bei der Reaction entwickeln, z. B.



d. h. es entwickelt ein Molecül in Wasser gelöstes Natronhydrat mit einem ebenfalls in Wasser gelöstem Molecül Chlorwasserstoffsäure 13740 Wärmeeinheiten.

In den nachstehenden Tafeln sind alle Größen in Hunderten von Wärmeeinheiten ausgedrückt, was durch die beiden Punkte hinter den Zahlen angedeutet wird; es nutzt in der Regel nichts die beiden letzten Ziffern mit aufzunehmen, weil sie nur in seltenen Fällen mit Genauigkeit bestimmt sind.

Anstatt  $13740^\circ$  enthalten die folgenden Tafeln demnach  $137 \dots$ . Ebenfalls wird man für



in den Tafeln die Zahl  $137 \dots$  vorfinden.

Die Genauigkeit der in den Tafeln mitgetheilten Gröfsen beträgt jedenfalls ein Procent, so dafs für die Mehrzahl der Gröfsen nur eine Abweichung von einer Einheit in der letzten Ziffer als gröfster Fehler zu betrachten ist.

Eine Abweichung von einer Einheit in den Zahlen für die Schwefelsäure und der Salpetersäure von den im Abschnitt I. mitgetheilten, rührt von dem verschiedenen Verdünnungsgrade her. Die in den Tafeln mitgetheilten Gröfsen sind demnach vergleichbar und entsprechen 200 Moleculen Wasser für jedes Molecul Natronhydrat oder jedes Aequivalent Säurehydrat.

(Hier folgt Tabelle I und II.)

Die in diesen Tafeln enthaltenen Hauptresultate werde ich jetzt in aller Kürze resumiren, indem ich mit Rücksicht auf alle Einzelheiten auf die entsprechenden Abschnitte meiner Untersuchung verweise, welche dieser Uebersicht vorangehen. Ich glaube hervorheben zu müssen, was auch aus dem schon Entwickelten hervorgegangen seyn wird, dafs alle von mir benutzten thermo-chemischen Werthe von mir selber bestimmt worden sind, da ich mich durchaus nicht auf ältere Untersuchungen habe verlassen können. Die Hauptresultate sind nun die folgenden:

- 1) Aus der Tafel I. geht als *allgemeingültiges Gesetz* für sämtliche Säuren hervor, dafs
  - a) wenn ein Molecul Natronhydrat in wässriger Lösung auf eine Säure reagirt, so ist die Wärmeentwicklung sehr nahe proportional der Säuremenge, bis diese  $1, \frac{1}{2}, \frac{1}{3},$  oder  $\frac{1}{4}$  Molecul beträgt, je nachdem die Säure eine ein-, zwei-, drei- oder vierbasische ist;
  - b) wenn aber die Säuremenge die zur Bildung des normalen Salzes nöthige Menge übersteigt, so zeigt sich ein Unterschied zwischen den Säuren, indem je nach der Constitution derselben die durch den Ueberschufs der Säure herorgebrachte Wärmetönung entweder Null, positiv oder negativ wird.

fsen  
zahl  
der

für  
Ab-  
Ver-  
Grö-  
Hole-  
edes

erde  
sicht  
mitte  
rsicht  
auch  
dafs  
n mir  
nicht  
Die

für

Lö-  
teent-  
enge,  
nach-  
erba-

des  
zeigt  
ndem  
den  
metö-  
d.

| Q = Ein Molecül |        |   |
|-----------------|--------|---|
| Name            | Formel | 2 |

|  |                                    |     |
|--|------------------------------------|-----|
| a) Einb                                |                                    |     |
| Chlorwasserstoffsäure                  | H. Cl                              | 137 |
| Bromwasserstoffsäure                   | H. Br                              | 137 |
| Jodwasserstoffsäure                    | H. J                               | 136 |
| Fluorwasserstoffsäure                  | H. Fl                              | 160 |
| Schwefelwasserstoffsäure <sup>1)</sup> | H. SH                              | 77  |
| Cyanwasserstoffsäure                   | H. NC                              | 28  |
| Salpetersäure                          | H. N O <sup>3</sup>                | 136 |
| Unterphosphorige Säure                 | H. P H <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | 154 |
| Metaphosphorsäure                      | H. P O <sup>3</sup>                | 142 |
| Ameisensäure                           | H. C H O <sup>2</sup>              | .   |
| Essigsäure                             | H. C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O | 132 |

|                               |   |     |
|-------------------------------|---|-----|
| b) Zwei                       |   |     |
| Fluorsiliciumwasserstoffsäure | H <sup>2</sup> . Si F <sup>6</sup>                            | .   |
| Chlorplatinwasserstoffsäure   | H <sup>2</sup> . Pt Cl <sup>6</sup>                           | .   |
| Schwefelsäure                 | H <sup>2</sup> . S O <sup>4</sup>                             | 142 |
| Selensäure                    | H <sup>2</sup> . Se O <sup>4</sup>                            | .   |
| Chromsäure                    | H <sup>2</sup> . Cr O <sup>4</sup>                            | .   |
| Schweflige Säure              | H <sup>2</sup> . S O <sup>3</sup>                             | .   |
| Selenige Säure                | H <sup>2</sup> . Se O <sup>3</sup>                            | .   |
| Unterschwefelsäure            | H <sup>2</sup> . S <sup>2</sup> O <sup>6</sup>                | .   |
| Phosphorige Säure             | H <sup>2</sup> . P H O <sup>3</sup>                           | 149 |
| Kohlensäure <sup>1)</sup>     | H <sup>2</sup> . C <sup>2</sup> O <sup>3</sup>                | .   |
| Borsäure                      | H <sup>2</sup> . B <sup>2</sup> O <sup>4</sup>                | 129 |
| Kieselsäure                   | H <sup>2</sup> . Si O <sup>3</sup>                            | 65  |
| Zinnsäure                     | H <sup>2</sup> . Sn O <sup>3</sup>                            | .   |
| Oxalsäure                     | H <sup>2</sup> . C <sup>2</sup> O <sup>4</sup>                | 138 |
| Bernsteinsäure                | H <sup>2</sup> . C <sup>4</sup> H <sup>4</sup> O <sup>4</sup> | .   |
| Weinsäure                     | H <sup>2</sup> . C <sup>4</sup> H <sup>3</sup> O <sup>6</sup> | .   |

|                    |   |     |
|--------------------|---|-----|
| c) Drei            |   |     |
| Citronensäure      | H <sup>3</sup> . C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> O <sup>7</sup> | .   |
| Orthophosphorsäure | H <sup>3</sup> . P O <sup>4</sup>                             | 147 |
| Arsensäure         | H <sup>3</sup> . As O <sup>4</sup>                            | 147 |

|                   |  |   |
|-------------------|--|---|
| d) Vier           |  |   |
| Paraphosphorsäure | H <sup>4</sup> . P <sup>2</sup> O <sup>7</sup> | . |

- 1) Die Zahlen gelten für die Reaction der Säure
- 2) Die Zahl ist nicht weit von 73, lässt sich aber
- 3) Der gefundene Werth lässt sich nicht benutzen (siehe Abschnitt IV).

4) Die Zahlen gelten für Kohlensäure in wässriger Lösung.

# Tafel I

(Na OH Aq,  $\alpha$  Q Aq)

| $\alpha$ |   |               |               |               |               |               |
|----------|---|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 2        | 1 | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{5}$ | $\frac{1}{6}$ |

## a) Einbasische Säuren.

|     |     |                  |   |   |   |
|-----|-----|------------------|---|---|---|
| 137 | 137 | 68,5             | . | . | . |
| 137 | 137 | 68,5             | . | . | . |
| 136 | 137 | 68,5             | . | . | . |
| 160 | 163 | 82               | . | . | . |
| 77  | 77  | 39               | . | . | . |
| 28  | 28  | 14               | . | . | . |
| 136 | 137 | 68               | . | . | . |
| 154 | 152 | 76               | . | . | . |
| 142 | 144 | 76 <sup>2)</sup> | . | . | . |
|     | 132 | .                | . | . | . |
| 132 | 132 | 66               | . | . | . |

## b) Zweibasische Säuren.

|     |     |     |    |      |    |
|-----|-----|-----|----|------|----|
| .   | 133 | 133 | 97 | .    | .  |
| .   | 136 | 136 | .  | 68   | 46 |
| 142 | 146 | 155 | .  | 78   | .  |
| .   | 148 | 152 | .  | 76   | .  |
| .   | 131 | 124 | .  | 63   | .  |
| .   | 159 | 145 | .  | 73   | .  |
| .   | 148 | 135 | .  | 69   | .  |
| .   | .   | 135 | .  | .    | .  |
| 149 | 148 | 142 | 96 | .    | .  |
| .   | 110 | 101 | .  | 51   | .  |
| 129 | 111 | 100 | 68 | .    | 34 |
| 65  | 43  | 26  | .  | 13,5 | .  |
| .   | .   | .   | .  | 24   | .  |
| 138 | 138 | 141 | .  | 71   | .  |
| .   | 124 | 121 | .  | 61   | .  |
| .   | 124 | 127 | 86 | .    | .  |

## c) Dreibasische Säuren.

|     |     |     |   |    |
|-----|-----|-----|---|----|
| 124 | 125 | 127 | . | 69 |
| 147 | 135 | 113 | . | 59 |
| 147 | 138 | 120 | . | 62 |

## d) Vierbasische Säuren.

|     |     |   |     |    |
|-----|-----|---|-----|----|
| 144 | 143 | . | 132 | 91 |
|-----|-----|---|-----|----|

Reaction der Säure in wässriger Lösung, ebenso wie die anderen Säuren.

73, läßt sich aber nicht genau bestimmen (siehe Abschnitt V).

sich nicht benutzen, wegen der Zersetzung der Säure durch einen Ueberschuß von

|  |                     | a) Einb. |
|--|---------------------|----------|
| Chlorwasserstoffsäure                  | $H \cdot Cl$        | 137      |
| Bromwasserstoffsäure                   | $H \cdot Br$        | 137      |
| Jodwasserstoffsäure                    | $H \cdot J$         | 136      |
| Fluorwasserstoffsäure                  | $H \cdot Fl$        | 160      |
| Schwefelwasserstoffsäure <sup>1)</sup> | $H \cdot SH$        | 77       |
| Cyanwasserstoffsäure                   | $H \cdot NC$        | 28       |
| Salpetersäure                          | $H \cdot N O^3$     | 136      |
| Unterphosphorige Säure                 | $H \cdot P H^2 O^3$ | 154      |
| Metaphosphorsäure                      | $H \cdot P O^3$     | 142      |
| Ameisensäure                           | $H \cdot C H O^2$   | .        |
| Essigsäure                             | $H \cdot C^2 H^3 O$ | 132      |

|                             |                         | b) Zweit. |
|-----------------------------|-------------------------|-----------|
| Fluorsiliciumwasserstoffs.  | $H^2 \cdot Si Fl^6$     | .         |
| Chlorplatinwasserstoffsäure | $H^2 \cdot Pt Cl^6$     | .         |
| Schwefelsäure               | $H^2 \cdot S O^4$       | 142       |
| Selensäure                  | $H^2 \cdot Se O^4$      | .         |
| Chromsäure                  | $H^2 \cdot Cr O^4$      | .         |
| Schweflige Säure            | $H^2 \cdot S O^3$       | .         |
| Selenige Säure              | $H^2 \cdot Se O^3$      | .         |
| Unterschwefelsäure          | $H^2 \cdot S^2 O^6$     | .         |
| Phosphorige Säure           | $H^2 \cdot P H O^3$     | 149       |
| Kohlensäure <sup>2)</sup>   | $H^2 \cdot C^2 O^3$     | .         |
| Borsäure                    | $H^2 \cdot B^2 O^4$     | 129       |
| Kieselsäure                 | $H^2 \cdot Si O^3$      | 65        |
| Zinnsäure                   | $H^2 \cdot Sn O^3$      | .         |
| Oxalsäure                   | $H^2 \cdot C^2 O^4$     | 138       |
| Bernsteinsäure              | $H^2 \cdot C^3 H^1 O^4$ | .         |
| Weinsäure                   | $H^2 \cdot C^3 H^1 O^6$ | .         |

|                    |                         | c) Dreit. |
|--------------------|-------------------------|-----------|
| Citronensäure      | $H^3 \cdot C^6 H^5 O^7$ | .         |
| Orthophosphorsäure | $H^3 \cdot P O^4$       | 147       |
| Arsensäure         | $H^3 \cdot As O^4$      | 147       |

|                   |                     | d) Viert. |
|-------------------|---------------------|-----------|
| Paraphosphorsäure | $H^4 \cdot P^2 O^7$ | .         |

- 1) Die Zahlen gelten für die Reaction der Säure
- 2) Die Zahl ist nicht weit von 73, läßt sich aber
- 3) Der gefundene Werth läßt sich nicht benutzen  
Alkali (siehe Abschnitt IV).
- 4) Die Zahlen gelten für Kohlensäure in wässriger

a) Einbasische Säuren.

|     |     |               |   |   |   |
|-----|-----|---------------|---|---|---|
| 137 | 137 | 68,5          | . | . | . |
| 137 | 137 | 68,5          | . | . | . |
| 136 | 137 | 68,5          | . | . | . |
| 160 | 163 | 82            | . | . | . |
| 77  | 77  | 39            | . | . | . |
| 28  | 28  | 14            | . | . | . |
| 136 | 137 | 68            | . | . | . |
| 154 | 152 | 76            | . | . | . |
| 142 | 144 | <sup>2)</sup> | . | . | . |
| .   | 132 | .             | . | . | . |
| 132 | 132 | 66            | . | . | . |

b) Zweibasische Säuren.

|     |     |     |               |      |    |
|-----|-----|-----|---------------|------|----|
| .   | 133 | 133 | <sup>2)</sup> | .    | .  |
| .   | 136 | 136 | .             | 68   | 46 |
| 142 | 146 | 155 | .             | 78   | .  |
| .   | 148 | 152 | .             | 76   | .  |
| .   | 131 | 124 | .             | 63   | .  |
| .   | 159 | 145 | .             | 73   | .  |
| .   | 148 | 135 | .             | 69   | .  |
| .   | .   | 135 | .             | .    | .  |
| 149 | 148 | 142 | 96            | .    | .  |
| .   | 110 | 101 | .             | 51   | .  |
| 129 | 111 | 100 | 68            | .    | 34 |
| 65  | 43  | 26  | .             | 13,5 | .  |
| .   | .   | .   | .             | 24   | .  |
| 138 | 188 | 141 | .             | 71   | .  |
| .   | 124 | 121 | .             | 61   | .  |
| .   | 124 | 127 | 86            | .    | .  |

c) Dreibasische Säuren.

|     |     |     |     |   |    |
|-----|-----|-----|-----|---|----|
| .   | 124 | 125 | 127 | . | 69 |
| 147 | 148 | 135 | 113 | . | 59 |
| 147 | 150 | 138 | 120 | . | 62 |

d) Vierbasische Säuren.

|   |     |     |   |     |    |
|---|-----|-----|---|-----|----|
| . | 144 | 143 | . | 132 | 91 |
|---|-----|-----|---|-----|----|

Reaction der Säure in wässriger Lösung, ebenso wie die anderen Säuren.

73, läßt sich aber nicht genau bestimmen (siehe Abschnitt V).

sich nicht benutzen, wegen der Zersetzung der Säure durch einen Ueberschuß von

Säure in wässriger Lösung.

**Tafel II.**  
( $\alpha$  Na OH Aq, Q Aq)

| Q = Ein Molecül                        |   | $\alpha$      |        |               |     |
|--|---|---------------|--------|---------------|-----|
| Name                                   | Formel  | $\frac{1}{2}$ | 1      | 2             | 3   |
| <b>a) Einbasische Säuren.</b>          |   |               |        |               |     |
| Chlorwasserstoffsäure                  | H . Cl  | 68,5 ..       | 137 .. | 137 ..        | .   |
| Bromwasserstoffsäure                   | H . Br  | 68,5          | 137    | 137           | .   |
| Jodwasserstoffsäure                    | H . J   | 68            | 137    | 137           | .   |
| Fluorwasserstoffsäure                  | H . F   | 80            | 163    | 163           | .   |
| Schwefelwasserstoffsäure <sup>1)</sup> | H . SH  | 39            | 77     | 78            | .   |
| Cyanwasserstoffsäure                   | H . Nt  | 14            | 28     | 27            | .   |
| Salpetersäure                          | H . N O <sup>3</sup>  | 68            | 137    | 137           | .   |
| Unterphosphorige Säure                 | H . PH <sup>2</sup> O <sup>2</sup>                            | 77            | 152    | 153           | .   |
| Metaphosphorsäure                      | H . P O <sup>3</sup>  | 71            | 144    | <sup>2)</sup> | .   |
| Ameisensäure                           | H . CH O <sup>2</sup>   | .             | 132    | .             | .   |
| Essigsäure                             | H . C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup>              | 66            | 132    | 132           | .   |
| <b>b) Zweibasische Säuren.</b>         |   |               |        |               |     |
| Fluorsiliciumwasserstoff               | H <sup>2</sup> . Si Fe <sup>6</sup>                           | .             | 133    | 266           | .   |
| Chlorplatinwasserstoffsäure            | H <sup>2</sup> . Pt Cl <sup>6</sup>                           | .             | 136    | 272           | .   |
| Schwefelsäure                          | H <sup>2</sup> . S O <sup>4</sup>                             | 71            | 146    | 310           | .   |
| Selensäure                             | H <sup>2</sup> . Se O <sup>4</sup>                            | .             | 148    | 304           | .   |
| Chromsäure                             | H <sup>2</sup> . Cr O <sup>4</sup>                            | .             | 131    | 247           | .   |
| Schweflige Säure                       | H <sup>2</sup> . S O <sup>3</sup>                             | .             | 159    | 290           | .   |
| Selenige Säure                         | H <sup>2</sup> . Se O <sup>3</sup>                            | .             | 148    | 270           | .   |
| Unterschwefelsäure                     | H <sup>2</sup> . S <sup>2</sup> O <sup>6</sup>                | .             | .      | 271           | .   |
| Phosphorige Säure                      | H <sup>2</sup> . P H O <sup>3</sup>                           | 74            | 148    | 284           | 289 |
| Kohlensäure <sup>4)</sup>              | H <sup>2</sup> . C O <sup>3</sup>                             | .             | 110    | 202           | .   |
| Borsäure                               | H <sup>2</sup> . B <sup>2</sup> O <sup>3</sup>                | 64            | 111    | 200           | 205 |
| Kieselsäure                            | H <sup>2</sup> . Si O <sup>3</sup>                            | 32            | 43     | 52            | .   |
| Zinnsäure                              | H <sup>2</sup> . Sn O <sup>3</sup>                            | .             | .      | .             | .   |
| Oxalsäure                              | H <sup>2</sup> . C <sup>2</sup> O <sup>4</sup>                | 69            | 138    | 283           | .   |
| Bernsteinsäure                         | H <sup>2</sup> . C <sup>3</sup> H <sup>4</sup> O <sup>4</sup> | .             | 124    | 242           | .   |
| Weinsäure                              | H <sup>2</sup> . C <sup>3</sup> H <sup>4</sup> O <sup>6</sup> | .             | 124    | 253           | 258 |
| <b>c) Dreibasische Säuren.</b>         |   |               |        |               |     |
| Citronensäure                          | H <sup>3</sup> . C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> O <sup>7</sup> | .             | 124    | 250           | 382 |
| Orthophosphorsäure                     | H <sup>3</sup> . P O <sup>4</sup>                             | 73            | 148    | 271           | 340 |
| Arsensäure                             | H <sup>3</sup> . As O <sup>4</sup>                            | 74            | 150    | 276           | 359 |
| <b>d) Dreibasische Säuren.</b>         |   |               |        |               |     |
| Paraphosphorsäure                      | H <sup>4</sup> . P <sup>2</sup> O <sup>7</sup>                | .             | 144    | 286           | .   |

1) Gültig für die Säure in wässriger Lösung.

2) Lässt sich nicht mit Genauigkeit bestimmen (siehe Tafel I).

3) Die Säure wird durch den Ueberschuss der Basis zersetzt.

4) Gültig für die Säure in wässriger Lösung.

| $\alpha$ |   |   |   |
|----------|---|---|---|
| 2        | 3 | 4 | 6 |

|       |   |   |   |
|-------|---|---|---|
| 137.. | . | . | . |
| 137   | . | . | . |
| 137   | . | . | . |
| 163   | . | . | . |
| 78    | . | . | . |
| 27    | . | . | . |
| 137   | . | . | . |
| 153   | . | . | . |
| 2)    | . | . | . |
| 132   | . | . | . |

|     |       |       |       |
|-----|-------|-------|-------|
| 266 | .     | 3)    | .     |
| 272 | .     | 272.. | 273.. |
| 310 | .     | 310   | .     |
| 304 | .     | 304   | .     |
| 247 | .     | 252   | .     |
| 290 | .     | 293   | .     |
| 270 | .     | 275   | .     |
| 271 | .     | .     | .     |
| 284 | 289.. | .     | .     |
| 202 | .     | 206   | .     |
| 200 | 205   | .     | 206   |
| 52  | .     | 54    | .     |
| .   | .     | 96    | .     |
| 283 | .     | 285   | .     |
| 242 | .     | 244   | .     |
| 253 | 258   | .     | .     |

|     |     |   |     |
|-----|-----|---|-----|
| 250 | 382 | . | 416 |
| 271 | 340 | . | 353 |
| 276 | 359 | . | 374 |

|     |   |     |     |
|-----|---|-----|-----|
| 286 | . | 527 | 545 |
|-----|---|-----|-----|

2)

3)

4)

- 2) Aus der Tafel II. geht in Uebereinstimmung mit dem oben Entwickelten hervor, dafs,
- a) wenn ein Molecül einer Säure in wässriger Lösung auf Natronhydrat reagirt, die Wärmeentwicklung in einer Mehrzahl von Fällen annähernd proportional der Natronmenge steigt, bis diese 1, 2, 3 oder 4 Molecüle Natronhydrat beträgt, je nachdem die Säure eine ein-, zwei-, drei- oder vierbasische ist; die Abweichungen von diesem Gesetz finden ihre Erklärung in den sub. 1, 6 Entwickelten;
  - b) wird aber die Menge des Natrons über diese Gröfse hinaus vermehrt, so tritt keine bedeutende Aenderung in der Wärmetönung hervor.
- 3) Wenn auf anderem Wege die Gröfse des Molecüls bestimmt worden ist, läfst sich durch diese Art der Untersuchung ganz bestimmt die Basicität der Säure, wenn sie überhaupt eine solche besitzt, bestimmen.
- 4) Es geht demnach ganz bestimmt hervor, dafs die Schwefelwasserstoffsäure eine einbasische ist, deren Formel als  $H.SH$  aufgefaßt werden muß; denn das zweite Atom Wasserstoff läfst sich in wässriger Lösung nicht durch Natrium ersetzen. Dieses beim ersten Anblick etwas befremdende Resultat zeigt sich bei näherer Betrachtung als ein mit den neueren Ansichten der Chemie vollständig übereinstimmendes, das einerseits das Verhalten der Säure vollständig erklärt und anderseits eine wesentliche Stütze für die Theorie des Hydroxyls enthält; denn die grofse Analogie zwischen dem Schwefel und dem Sauerstoff giebt mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit, dafs dann die Formel des Wassers  $H.OH$  seyn muß, und dafs das Wasser als eine einbasische Säure zu betrachten ist. Es folgt ferner, dafs die sogenannten neutralen Schwefelmetalle z. B.  $Na^2S$  nicht in wässriger Lösung existiren, ebenso wenig wie die entsprechenden Oxyde ( $Na^2O$ ), und dafs als normale in Wasser lösliche Salze dieser Säure die sogenannten Sulphhydrate,

als  $\text{Na.SH}$ ,  $\text{Ba.2SH}$  und  $\text{Mg.2SH}$  zu betrachten sind.

- 5) Da die *einbasischen Säuren* nur ein durch Natrium vertretbares Wasserstoffatom enthalten, so muß das zweite Molecül Natronhydrat ohne Einwirkung auf das Natriumsalz seyn, was durch den Versuch (Taf. II) vollständig bestätigt wird. Da ferner die einbasischen Säuren keine sauren Salze bilden, so muß ein Ueberschufs von Säure ohne Wirkung aufs Natriumsalz seyn, was der Versuch (Taf. I) ebenfalls bestätigt. Streng genommen zeigt sich fast immer durch das zweite Molecül Säure eine schwache Wärmetönung, in der Regel eine Wärmeabsorption, aber sie beträgt nur ein Paar pro Mille der Neutralisationswärme. Bei der Fluorwasserstoffsäure zeigt sich aber eine Ausnahme, indem das zweite Molecül der Säure eine Wärmeabsorption von zwei Procent der Neutralisationswärme hervorbringt. Dieses Verhalten und die Existenz des sauren Fluornatrium macht es zweifelhaft, ob die *Fluorwasserstoffsäure* den *einbasischen Säuren* ungehöre. Die Zahlen für die *Metaphosphorsäure* und der *unterphosphorigen Säure* zeigen freilich auch eine kleine Wärmetönung (etwa 1 Proc.) für das zweite Molecül Säure; da aber die Zahlen für die erstere Säure sich nicht scharf bestimmen lassen, wegen seiner großen Veränderlichkeit, und da die Zahl für zwei Molecüle der letzteren Säure zufälligerweise nur durch einen Versuch bestimmt worden ist, so lege ich kein Gewicht auf diese Abweichung. Für die *Fluorwasserstoffsäure* ist die Abweichung aber völlig constatirt.
- 6) Die *zweibasischen Säuren*, welche zwei durch Natrium vertretbare Wasserstoffatome enthalten, lassen sich nach der Wärmemenge, welche das erste und zweite Molecül Natronhydrat entwickeln in mehreren Gruppen theilen.

Die *erste Gruppe* umfaßt die *zweibasischen Wasserstoffsäuren*, nämlich die *Fluorsiliciumwasserstoffsäure* und

*Chlorplatinwasserstoffsäure* ( $\text{Pt Cl}^6 \cdot \text{H}^3$ ); bei diesen ist kein nennenswerther Unterschied in der Wärmeentwicklung, welche das erste und das zweite Molecül Natronhydrat erzeugt, zu beobachten; sie verhalten sich demnach wie die einbasischen Wasserstoffsäuren, nur das die Wärmeentwicklung für ein Molecül Säure proportional der Natronmenge bis zum zweiten Molecül Natronhydrat wächst.

Die zweite Gruppe umfasst die *Schwefelsäure*, *Selen-säure*, *Oxalsäure* und *Weinsäure*; bei der Neutralisation dieser Säuren erzeugt das erste Molecül Natronhydrat eine geringere Wärmemenge als das zweite; der Unterschied beträgt 5 bis 18°.

| Natron-<br>hydrat | Schwefel-<br>säure | Selensäure | Oxalsäure | Weinsäure |
|-------------------|--------------------|------------|-----------|-----------|
| 1. Molecül        | 146°               | 148°       | 138°      | 124°      |
| 2. Molecül        | 164                | 156        | 145       | 129       |

Die dritte Gruppe umfasst die *schweflige Säure*, *selenige Säure*, *Kohlensäure* und *Borsäure*; bei der Neutralisation dieser Säuren erzeugt das erste Molecül Natronhydrat eine gröfsere Wärmemenge als das zweite; der Unterschied beträgt 18 bis 28°.

| Natron-<br>hydrat | Schweflige<br>Säure | Selenige<br>Säure | Kohlensäure | Borsäure |
|-------------------|---------------------|-------------------|-------------|----------|
| 1. Molecül        | 159°                | 148°              | 110°        | 111°     |
| 2. Molecül        | 131                 | 122               | 92          | 89       |

An diese Gruppe schließt sich die *Chromsäure*, die *phosphorige Säure* und, wie es scheint, auch die *Bernsteinsäure*.

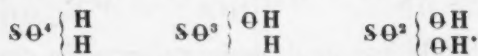
Bei der Reaction der normalen Salze der Säuren zweiter Gruppe auf die entsprechenden Säuren entsteht, wie man leicht einsehen wird, eine Wärmeabsorption, während die normalen Salze der Säuren dritter Gruppe bei der entsprechenden Reaction eine Wärmeentwicklung hervorbringen.

- 7) Die dreibasischen Säuren zeigen ähnliche Verschiedenheiten wie die zweibasischen, indem die Citronensäure sich der zweiten Gruppe, die Arsensäure und die Orthophosphorsäure sich der dritten Gruppe anschliesst. Man hat nämlich:

| Natronhydrat | Citronensäure | Arsensäure | Orthophosphorsäure |
|--------------|---------------|------------|--------------------|
| 1. Molecül   | 124 ..        | 150 ..     | 148 ..             |
| 2. Molecül   | 126           | 126        | 123                |
| 3. Molecül   | 132           | 83         | 69                 |

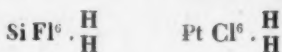
Es entwickelt demnach das zweite oder das dritte Molecül Natronhydrat mit der Citronensäure *mehr* Wärme, mit der Arsensäure und Orthophosphorsäure aber *weniger* Wärme als das erste Molecül. Der Unterschied in der Wärmeentwicklung beim zweiten und dritten Molecül Natronhydrat ist ausserdem sehr groß für die Arsensäure und die Phosphorsäure.

- 8) Die drei Gruppen, welche ich in der Klasse der zweibasischen Säuren dargethan habe, und von welchen auch zwei sich in der Klasse der dreibasischen Säuren wiederfinden, haben ihren wahrscheinlichen Grund in der *verschiedenen Constitution der Säuren*. In der That lässt sich für eine zweibasische Säure die Stellung der zwei durch Natrium ersetzbaren Atome Wasserstoff auf dreierlei Weise denken. Es lässt sich z. B. Schwefelsäurehydrat durch folgende drei Formeln darstellen

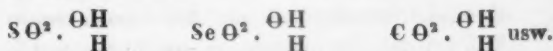


Die *erste* Formel möchte die wahrscheinlichste seyn, wenn die Säure eine Wasserstoffsäure wäre; die *zweite* Formel ist die wahrscheinlichste für eine Säure, dessen Anhydrid eine geringe Affinität zum Wasser zeigt, die *dritte* Formel ist endlich die Formel für eine zweibasische Hydroxylsäure. Die durch die erste Formel ausgedrückte Constitution entspricht wahrscheinlich derjenigen der zweibasischen Wasserstoffsäure; z. B. der

Fluorsiliciumwasserstoffsäure und der Chlorplatinwasserstoffsäure

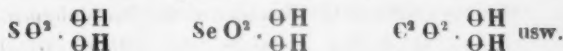


Der zweiten Formel entspricht wahrscheinlich die schweflige Säure, selenige Säure, Kohlensäure, Chromsäure und Borsäure, von welchen wenigstens die vier ersten sich leicht und von selbst in Anhydrid und Wasser spalten, so daß die Hydrate (die eigentliche Säure) für mehrere dieser Säuren kaum dargestellt sind. Es wären demnach

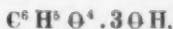


die rationellen Formeln dieser Säuren. Auch stimmt dieses ganz mit dem Verhalten der Homologen der Kohlensäure wie Glycolsäure und den übrigen Gliedern der Milchsäurereihe, die wohl zweiatomige Säuren sind, aber gewöhnlich als einbasische auftreten, indem das zweite Wasserstoffatom sich nicht leicht durch Natrium, dagegen leicht durch Säure- und Alkoholradicale ersetzen läßt.

Der dritten Formel entspricht dann die Schwefelsäure, Selenensäure, Oxalsäure und Weinsäure, deren Formeln dann übereinstimmend mit der gewöhnlichen Annahme die folgenden werden.



Die Analogie der dreibasischen Säuren mit den zweibasischen führt dann für die Citronensäure zur Formel



während die Formel für die drei Modificationen der Phosphorsäure die folgenden wären:



wodurch der thermische Unterschied zwischen der Citronensäure und den Säuren des Phosphors und Arsens

sich erklären läßt in Einklang mit den herrschenden Ansichten der Chemie.

- 9) Die Kieselsäure ist als zweibasische Säure in den Tafeln angeführt, aber sie unterscheidet sich doch bedeutend von den übrigen Säuren dieser Gruppe dadurch, daß ihr *ein bestimmter Neutralisationspunkt ganz fehlt*. Die Zahlen der Tafel II. zeigen zwar, daß die Wärme, welche ein Molekül der Säure mit wachsender Natronmenge entwickelt, nur sehr unbedeutend wächst, wenn diese zwei Moleküle Natronhydrat überschreitet, und die Tafel I. zeigt, daß die Wärmeentwicklung annähernd proportional der Säuremenge wächst, bis diese  $\frac{1}{2}$  Molekül Kieselsäure gegen ein Molekül Natronhydrat beträgt. Aber die Tafel II. zeigt zugleich, daß die Zahlen bei weitem nicht mit der Natronmenge proportional wachsen, und die Tafel I., daß die Wärmeentwicklung für fernere Mengen Kieselsäure noch sehr bedeutend wächst. Aus dem im Abschnitt IV (diese Annalen Bd. 137, S. 203) Entwickelten geht hervor, daß das Maximum von Wärme, welches ein Molekül Natronhydrat mit Kieselsäure entwickeln kann, und welches erst eintritt, wenn die Säuremenge unendlich groß wird, 134 $\cdot\cdot$  beträgt, während es für ein halbes Molekül Kieselsäure nur 26 $\cdot\cdot$  ausmacht; ferner daß das Maximum von Wärme, welches durch die Reaction von einem Molekül Kieselsäure auf Natronhydrat entwickelt wird und ebenfalls erst eintritt, wenn die Menge des Natronhydrats unendlich groß wird, nur 63 $\cdot\cdot$  beträgt, während 2 Moleküle Natronhydrat schon 52 $\cdot\cdot$  entwickeln.
- 10) Die Anomalie in den Neutralisationsphänomenen der Kieselsäure hat sehr wahrscheinlich ihre Ursache in der gleichzeitigen Wirkung des Wassers und der Kieselsäure aufs Natronhydrat. Nach dem oben sub 4 Entwickelten ist das Wasser als eine einbasische Säure und das Natronhydrat als sein Natriumsalz anzusehen. Wenn nun das Natriumsalz (Natronhydrat) gleichzeitig

von den beiden Säuren (Wasser und Kieselsäure) angegriffen wird, theilt sich die Basis zwischen den Säuren nach einem Verhältniß, das von der Avidität der Säuren und ihrer Quantität abhängig ist (siehe Abschnitt I. diese Annalen Bd. 138 S. 94). Ist nun die Avidität des Wassers zur Basis sehr gering im Verhältniß zu derjenigen der Säure, so zersetzt diese eine annähernd äquivalente Menge Natronhydrat, und die Wärmeentwicklung wird demnach annähernd proportional der Säuremenge, wie es auch annähernd der Fall ist bei allen übrigen Säuren. Ist dagegen die Avidität des Wassers zur Basis eine nicht zu vernachlässigende Gröfse im Vergleich mit derjenigen der Säure, so hört die Proportionalität in der Wärmeentwicklung auf, welche dann einem Gesetze folgt, das für die theilweise Zersetzung gilt (siehe loco citato). Die Absorption von Wärme, welche stattfindet, wenn eine Lösung von kieselsaurem Natron (und ebenfalls mehrere andere Salzlösungen) mit Wasser verdünnt werden, haben wahrscheinlich zum Theil ihre Ursache in einer durch das Wasser bewirkten theilweisen Zersetzung des Salzes.

- 11) *Die Gröfse der Wärmeentwicklung bei der Reaction von einem Molecül Natronhydrat auf ein Molecül Säurehydrat in wässriger Lösung ist sehr verschieden. Die grösste Wärmemenge giebt die Fluorwasserstoffsäure (163°); dann kommt die schweflige Säure (159°), die unterphosphorige Säure (152°), die Arsensäure (150°); die verschiedenen Phosphorsäuren, die phosphorige Säure, die selenige Säure, die Sensäure und die Schwefelsäure geben zwischen 148 und 144°; geringer ist die Wärmeentwicklung der Wasserstoffsäure des Chlors, Broms und Jods und der Salpetersäure (137°); bedeutend geringer diejenige der Borsäure und Kohlensäure (110 bis 111°), und die kleinsten Gröfsen haben der Schwefelwasserstoff (die Kieselsäure) und der Cyanwasserstoff. Vergleichen wir aber die Wärmeent-*

wickelung, welche ein Molecul Natronhydrat mit der zur Bildung des normalen Salzes nöthigen Säure erzeugt, so ist die Reihenfolge etwas anders, aber auch hier tritt der Fluorwasserstoff mit der größten Wärmeentwicklung (163°) hervor; ihm folgt dann die Schwefelsäure, Selensäure und unterphosphorige Säure (155 bis 152°), dann die schweflige Säure, die Unterphosphorsäure, die phosphorige Säure und die Oxalsäure (145 bis 141°); so geht es allmählich bis zum Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoff und der Kie-  
selsäure hinunter.

- 12) Für einige der von mir untersuchten Säuren ist die Neutralisationswärme schon früher bestimmt worden. Die älteren Untersuchungen zeigen oft bedeutende Differenzen von den von mir bestimmten Zahlen. Besonders abweichend sind die Bestimmungen von Favre und Silbermann (*Ann. de chimie et de phys.* III. Vol. 37, p. 494); für die Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, die Salpetersäure und Phosphorsäure sind die Resultate dieser Forscher 10 bis 12 Proc. zu hoch, z. B. für die ersten vier Säuren 151 bis 152° anstatt 137°. Die Ursache liegt sehr wahrscheinlich in den ungenauen Angaben des von ihnen benutzten Quecksilbercalorimeters, und ich zweifle sehr daran, daß die in der neuesten Zeit mit demselben Apparate gemachten Versuche eine größere Genauigkeit besitzen. In den bekannt gemachten Resultaten habe ich schon mehrere bedeutende Fehler gefunden, worauf ich später zurückkommen werde. Uebrigens verweise ich bezüglich der Ungenauigkeit der mit dem Quecksilber erhaltenen Resultate auf meine Mittheilung in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin 1869 S. 701.

Kopenhagen, April 1870.

## II. Untersuchungen über die elektrische Entladung. Vorläufige Mittheilung von W. v. Bezold.

(Aus d. Bericht, d. Bayer. Akad. d. Wiss. vom Hrn. Verf. übersandt.)

Im Verlaufe der weiteren Untersuchung über den vor Kurzem beschriebenen<sup>1)</sup> Zusammenhang zwischen der Art der Entladung und dem Charakter der durch dieselben erzeugten Staubfiguren drängte sich mir vor Allem die Forderung auf, die früher beobachteten Erscheinungen durch einen einfacheren Apparat hervorzurufen, als der Rühmkorff'sche es ist.

Die ersten Versuche mit geladenen Leydner Flaschen, sowie mit der gewöhnlichen Elektrisirmaschine ohne Condensationsvorrichtung zeigten bald, daß mit diesen Hilfsmitteln immer nur einfache Figuren, beziehungsweise Entladungen erhalten werden können.

Auch die Beobachtung des Funkens genügt, um die Ueberzeugung zu begründen, daß die Entladung, welche bei gut leitendem, nur durch eine Funkenstrecke unterbrochenem Schließungsbogen alternirend ist, durch Einschalten der Probeplatte<sup>2)</sup> in eine einfache verwandelt wird. Während nämlich der Funke im ersteren Falle hellleuchtend ist, erscheint er im zweiten nur als schmale purpurne Linie mit leuchtendem Punkte auf Seite der positiven Elektrode.

Um demnach auch bei eingeschalteter Probeplatte alternirende Entladung zu erzielen, blieb mir kein anderes Mittel übrig als die Anwendung einer geeigneten Zweig- oder Rück-Leitung.

Ist diese zur Erde führende Leitung continuirlich d. h. nirgends durch eine Funkenstrecke unterbrochen, so ist zu erwarten, daß die Entladung des Zuleiters, welcher die

1) Berichte d. bayer. Acad. v. J. 1869. II. 145 ff. und 371 ff. — [Auch S. 145 dieses Bd. d. Ann.]

2) Unter Probeplatte will ich in der Folge die einseitig belegte Tafel verstehen, auf welcher die Figuren gebildet werden,

Elektricität auf die Tafel führt, *unmittelbar* nach der Ladung erfolgt, d. h. dafs in diesem Zuleiter ein oder mehrere Hin- und Hergänge der Elektricität stattfinden.

Bei den mit solchen Rückleitungen angestellten Versuchen ergaben sich verschiedene ganz neue auffallende Thatsachen, welche geeignet scheinen, als Ausgangspunkt für neue Forschungen zu dienen.

Bevor ich jedoch mit der Beschreibung dieser neuen Thatsache beginne, mufs ich jene eines einfachen Versuches vorausschicken, der zwar nichts wesentlich Neues lehrt, aber jedenfalls zum Verständniß des Folgenden viel beiträgt:

Bringt man die im Uebrigen isolirte Belegung der Probeplatte in leitende Verbindung mit der Elektricitätsquelle, während man die Nadel, die sonst als Zuleiter dient, zur Erde ableitet, so erzeugt eine *positive* Entladung auf der Glasfläche eine *negative* Figur und umgekehrt.

Isolirt man die Belegung vollkommen, während man auf die obere, unbelegte Fläche zwei Zuleiter (*A* und *B*) aufsetzt, deren einer mit der Elektricitätsquelle *Q* (S. das Schema Fig. 7 Taf. III) <sup>1)</sup>, der andere hingegen durch einen Draht *E* mit der Erde verbunden ist, so entsteht bei jeder Entladung eine *positive* und eine *negative* Figur gleichzeitig.

Diese Versuche lehren, *dafs man eine positive (negative) Figur erhält, wenn man entweder positive (negative) Elektricität zuführt, oder negative (positive) hinwegnimmt.*

§ 1. Diefs vorausgeschickt, sollen nun die oben erwähnten Versuche beschrieben werden. Einer der ersten wurde nach folgendem Schema (Fig. 8) angestellt: Von dem positiven Conductor einer Elektrisirmaschine ging ein Draht zu der einen Kugel eines Funkenmikrometers *F*. Vor der andern Kugel desselben waren zwei Drähte abgeleitet, der eine (*E*) direct zur Erde, der andere (*D*) zum Zuleiter *A*. Die untere Belegung der Tafel war durch den Draht *E* ebenfalls mit der Erde verbunden. Nach meiner Meinung waren bei dieser Anordnung zweierlei Resultate zu erwar-

1) Schon dem Heft VII beigegeben.

ten. Es schien mir nämlich denkbar, daß entweder auf der Tafel gar keine Figur entstehe, und sämtliche Elektrizität sofort durch den gut leitenden Draht zur Erde abgeleitet werde, oder daß höchstens ein kleiner Theil derselben auf die Tafel gelange, und dann wieder rückwärts durch *E* zur Erde entladen werde. Ich erwartete demnach entweder gar keine oder eine kleine positive zusammengesetzte Figur d. h. einen gelben Stern mit rothem Fleck.

Das Resultat war gerade entgegengesetzt: *Es erschien eine Figur, aber keine positive, sondern eine negative, ein rother unregelmäßig gezackter Ring mit gelbem strahligem Centrum.*

Es hatte sich demnach der Entladungsstrom nicht nur nicht auf die beiden Zweige vertheilt, sondern die auf kürzestem Wege durch *E* zur Erde abfließende Elektrizität rifs noch gleichnamige aus dem Zweige *AE'* mit sich fort.

Sowohl das höchst Auffallende, was dieser Versuch an sich hatte, als auch der Umstand, daß derselbe in der eben beschriebenen Weise nicht immer unzweideutig gelang, indem die Figuren häufig kaum erkennbar waren, liefs es wünschenswerth erscheinen, den Versuch mit einer anderen Elektrizitätsquelle zu wiederholen. Es wurde deshalb die Elektrisirmaschine durch das Inductorium ersetzt, indem der eine Pol desselben mit dem Funkenmikrometer, der andere aber mit der Erde verbunden wurde. Die Kugel des Mikrometers wurden allmählig von einander entfernt.

So lange die Schlagweiten gering waren, entstanden Figuren, welche mit der durch die Funkenstrecke schlagenden Elektrizität gleichnamig waren. D. h. wenn der negative Pol des Inductoriums mit dem Mikrometer verbunden war, entstanden negative Figuren und umgekehrt. Sowie jedoch die Schlagweite größer wurde, nahmen diese Figuren an Durchmesser ab. Während z. B. in einer Versuchsreihe bei 1<sup>mm</sup> Schlagweite negative Figuren von etwa 15<sup>mm</sup> Durchmesser erschienen, sank dieser Durchmesser bei 10<sup>mm</sup> Schlagweite bis auf 2<sup>mm</sup> herab. Bei fortgesetzter Vergrößerung der Funkenstrecke blieben die Figuren einige Zeit ganz aus,

bis endlich bei Schlagweiten von mehr als  $15^{\text{mm}}$  wieder solche auftraten und zwar von entschieden positivem Charakter.

Es tritt demnach hier ein vollständiges Umspringen der Erscheinungen ein. Während man bei kleinen Schlagweiten ein Stromlaufschema hat, wie es in Fig. 8 durch die gestrichelten Pfeile angedeutet ist, tritt bei gröfseren Funkenstrecken ein anderes, durch die ausgezogenen Pfeile bezeichnetes, an dessen Stelle.

Experimentirt man mit positiver Elektrizität, so hat man zuerst positive Figuren, welche sich bei Vergrößerung der Funkenstrecke fortgesetzt verkleinern, dann eine Zeit lang verschwinden, und endlich in negative übergehen. Uebrigens tritt das Umspringen hier erst bei gröfseren Schlagweiten ein, als es der Fall ist, wenn man mit negativer Elektrizität arbeitet.

Diese sowie manche ähnliche Differenzen in den Erscheinungen, je nach Art der angewandten Elektrizität, verdanken ihre Entstehung wohl dem Umstande, dafs gleich intensive Entladungen der beiden Elektrizitäten Figuren von ganz verschiedener Gröfse hervorrufen. Daher mag es auch rühren, dafs so häufig alternirende Entladungen mit entschieden negativem Charakter <sup>1)</sup> Figuren hervorrufen, welche man auf den ersten Blick für positive halten möchte, während das umgekehrte niemals eintritt. Denkt man sich nämlich nacheinander eine negative und eine positive Entladung auf dieselbe Stelle der Platte geführt, so mufs erstere die letztere an Intensität weit übertreffen, wenn sie nicht durch die Spuren der letzteren verdeckt werden soll.

So viele Einzelheiten jedoch bei diesem Versuche noch zu erörtern sind, so zeigt doch das Mitgetheilte schon hinlänglich, dafs auch bei elektrischen Strömungen ähnliche Erscheinungen auftreten können, wie sie bei der Bewegung der Flüssigkeiten unter dem Namen von »Saugphänomenen«

1) Unter einer alternirenden Entladung von positivem Charakter verstehe ich eine solche, bei welcher die algebraische Summe der entladenen Elektrizitätsmengen positiv ist, und umgekehrt.

beob  
beka  
S  
Ver  
elek  
A  
Res  
gee  
Dra  
obig  
des  
Fig.  
in D  
auf  
grof  
  
zwei  
B a  
war  
Zwe  
(etw  
ents  
Län  
die  
man  
(1<sup>er</sup>  
Zwe  
den  
D =  
die  
mal  
  
Ges  
ele  
sch  
nän  
P

beobachtet, und z. B. in Giffard's *Injecteur* oder bei dem bekannten Inhalationsapparate praktisch verwerthet werden.

§ 2. Diese eigenthümlichen Beobachtungen gaben die Veranlassung zu weiteren Versuchen über die Verzweigung elektrischer Entladungsströme.

Auch hier ergaben alternirende Entladungen constantere Resultate als einfache und es wurde deshalb stets für eine geeignete Rückleitung Sorge getragen. Dafs ein einfacher Draht zu diesem Zwecke nicht brauchbar ist, beweisen die obigen Versuche, es wurden deshalb die Inductionsrollen des Rühmkorff's zur Rückleitung benutzt. (S. Schema Fig. 9 Taf. III). Wurde nun die Elektrisirmaschine langsam in Drehung versetzt, bis ein Funke übersprang, so erschienen auf der Tafel die zusammengesetzten positiven Figuren mit grofser Regelmäfsigkeit.

Wurde der Strom durch einen kurzen Draht *D* abgezweigt, und der Zweigstrom ebenfalls durch einen Zuleiter *B* auf die Tafel geführt, so erschienen, wie zu erwarten war, zwei vollkommen gleiche Figuren. Hatte hingegen der Zweigdraht eine nur einigermafsen beträchtliche Länge (etwas mehr als 1 Meter), so zeigten die Figuren bereits eine entschiedene Gröfsenverschiedenheit. Sobald nämlich die Länge des Drahtes diese Gränze überschritten hatte, war die Figur bei *B* immer gröfser als jene bei *A*, selbst wenn man die Abzweigung ganz nahe am Ende des Zuleiters (1<sup>cm</sup> über der Platte) vornahm. Bei Verlängerung des Zweigdrahtes *D* wurde auch die Gröfsendifferenz zwischen den beiden Figuren immer auffallender bis sich endlich für  $D = 6,4^m$  und  $F = 4,0^{mm}$  (*F* ist die Länge der Funkenstrecke) die Figur bei *A* auf ein kleines Sternchen reducirte, manchmal wohl auch ganz ausblieb.

Dieser Versuch zeigt augenfällig, dafs die Ohm'schen Gesetze nur für stationäre Strömungen nicht aber für die elektrische Entladung gelten, wie es ja auch alle theoretischen Untersuchungen bisher ergeben haben. Während nämlich durch den ganz kurzen Zweig *A* gar keine Elek-

tricität auf die Platte geht, schlägt sie, wenigstens scheinbar, den viel hundertmal längeren Weg durch den Draht  $D$  ein.

Verlängert man den Draht  $D$  noch mehr so bleibt vorerst innerhalb ziemlich weiter Grenzen die Erscheinung unverändert, und erst, wenn man die Länge desselben etwa auf das Doppelte gebracht hat, wird auch die Figur bei  $A$  wieder gröfser, bis bei noch beträchtlicheren Längen die Gröfsendifferenz der beiden Figuren wieder vollständig verschwindet. Hiebei war es ganz gleichgültig, ob ein dicker oder dünner, besser oder schlechter leitender Draht angewendet, ob er in einer straffgespannten Schleife hin und her oder im Bogen herumgeführt wurde. Mit Spiraldrähten habe ich jedoch noch nicht experimentirt.

Bei der vollkommenen Neuheit der Erscheinung schien es mir nun interessant das Verhalten des Drahtes  $D$  an verschiedenen Stellen zu untersuchen. Es wurde deshalb eine Aenderung getroffen, wie sie in Fig. 10 Taf. III schematisch dargestellt ist. Auf die Tafel werden die Zuleiter  $A, B, C$  aufgesetzt, welche durch zwei Drähte  $D$  und  $D'$  miteinander verbunden sind. Wählt man nun die Länge dieser Drähte so, dafs bei  $C$  eine möglichst grofse, bei  $A$  hingegen eine möglichst kleine Figur entsteht, so wird die Figur bei  $B$  gröfser als jene bei  $A$  und kleiner als jene bei  $C$ . Ist jedoch die Länge des Drahtes beträchtlicher, so nähern sich die Gröfsen der Figuren  $A$  und  $C$  der Gleichheit, während  $B$  bei richtiger Wahl des Verhältnisses  $D:D'$  ganz klein wird, ja sogar ganz verschwindet. Bei einer Schlagweite von  $4,3^{\text{mm}}$  und den Längen  $AF = 50^{\text{cm}}$   $D = 6,2^{\text{m}}$   $D' = 8,1^{\text{m}}$  waren die Figuren bei  $A$  und  $C$  grofs, während bei  $B$  nur ganz kleine Sternchen erschienen.

Hebt man irgend einen der Zuleiter von der Tafel ab, so werden dadurch die Figuren an den übrigen Zuleitern nicht im Geringsten geändert.

Dieser Versuch lehrt die neue Thatsache kennen, dafs die Verbindung des Zuleiters mit einem blind endenden Drahte hinreicht, um die Figur, welche am Zuleiter entsteht, ganz wesentlich zu verändern, beziehungsweise dieselbe zum

Verschwinden zu bringen. Am belehrendsten wird das Experiment, wenn man nahe beim Zuleiter *A* ein zweites Funkenmikrometer *f* (Schema: Fig. 11) anbringt, dessen eine Kugel mit *A* verbunden ist, während die andere zu dem Drahte *D* führt. Stellt man alsdann das Funkenmikrometer *f* zuerst auf eine weite Distanz ein, und verringert man diese allmählich, so sieht man, wie von dem Augenblicke an, wo der Funke bei *f* überspringt, die Figur bei *A* eine andere wird, beziehungsweise verschwindet. Beachtet man aber, daß bei alternirenden Entladungen der Draht *D* sofort wieder vollständig entladen wird, so ergibt sich, daß bei einem solchen Vorgange Elektrizität zuerst bis an das äußerste Ende des Drahtes *D* hinein, und sofort wieder herausgetrieben wird, daß also hier Bewegungen stattfinden, welche einer *Reflexion* vollkommen vergleichbar sind.

Diese Betrachtung führt zu einer **Hypothese** über die eigenthümlichen Gröfsenveränderungen, welche die Staubfiguren bei den beschriebenen Abzweigungen erleiden.

Werden nämlich elektrische Wellen in einen Draht hineingetrieben, und müssen sie nach Reflexion am Ende desselben auf demselben Wege wieder zurückkehren, so werden die ankommenden mit den reflectirten Wellen interferiren und hiedurch Erscheinungen hervorrufen, welche den bei Orgelpfeifen beobachteten analog sind. Die bisher mitgetheilten Beobachtungen zeigen wirklich eine solche Analogie in hohem Grade, und man darf es wohl wagen, die Stellen des Drahtes, an welchen Maximal- oder Minimalfiguren erscheinen, mit den Schwingungsbäuchen und Schwingungsknoten zu vergleichen.

Die Hypothese, daß man hier Interferenz-Erscheinungen vor sich habe, gewinnt noch dadurch an Wahrscheinlichkeit, daß die Versuche nur mit alternirenden Entladungen in überzeugender Weise gelingen, während bei einfachen Entladungen zwar ebenfalls Gröfsendifferenzen der verschiedenen Figuren beobachtet werden, aber lange nicht in so hohem Grade.

§ 3. Mit den eben beschriebenen Versuchen wurde noch eine kleine Modification vorgenommen, welche abermals den Ausgangspunkt für neue Untersuchungen bildete.

Verknüpft man nämlich das Ende des Drahtes *D* (Fig. 9) wieder mit dem ersten Zuleiter *A* wie es in dem Schema (Fig. 12 Taf. III) versinnlicht ist, so kann die Figur bei richtiger Wahl der Drahtlänge ebenfalls zum Verschwinden gebracht werden. Dieser Versuch bildete eigentlich den Ausgangspunkt für die sämmtlichen bisher mitgetheilten, ich habe jedoch seine Beschreibung bis auf diese Stelle hier verschoben, da er nicht dazu geeignet ist, das Verständniß der obigen Experimente zu erleichtern. Ich selbst glaubte in ihm zuerst ein Analogon des Savart'schen Interferenzversuches für Schallwellen gefunden zu haben, und dachte mir die Strombewegung im Sinne der gestrichelten Pfeile vor sich gehend. Die Experimente mit dem blind endenden Draht, sowie der Umstand, daß der Abstand der beiden Abzweigungspunkte auf *A* keinen entscheidenden Einfluß äußerte, mußten diese Ansicht erschüttern. Um jeden Zweifel hierüber zu beseitigen, unterbrach ich die Drahtschleife *D* der Reihe nach an verschiedenen Stellen durch eine Funkenstrecke. Die Kugeln dieses zweiten Mikrometers waren hiebei einander bis auf 0,01 bis 0,03<sup>mm</sup> genähert. Ich dachte mir nämlich, daß es in dem Falle, wo der Strom von beiden Seiten her in den Draht hineinstürzt, in diesem Drahte eine Stelle geben müsse, an welcher sich die beiden Wellenzüge begegnen. Befindet sich die Funkenstrecke gerade an dieser Stelle, so muß die Spannung auf beiden Kugeln *gleichzeitig* dieselbe Höhe erreichen, und es ist demnach an dieser Stelle kein Grund zur Entstehung eines Funkens gegeben, während man an allen andern Stellen einen solchen zu erwarten hat.

*Der Funke blieb wirklich aus, wenn das Mikrometer in der Mitte der Schleife eingeschaltet wurde und erschien sobald dasselbe nur um wenige Decimeter von dieser Stelle nach der einen oder andern Seite entfernt wurde. Hiemit ist nachgewiesen, daß der Stromlauf durch die ausgezogenen*

Pfeile dargestellt wird, und anderseits ist die kleine Verzögerung sichtbar gemacht, welche der elektrische Entladungsstrom bei dem Durchlaufen weniger Decimeter Draht erleidet.

Vor Allem suchte ich nun nach den Bedingungen, unter welchen dieser Versuch über die Verzögerung am Schlagendsten gelingt. Ich fand es dabei am Besten, direct den Entladungsstrom des Rühmkorff'schen Apparates, mithin das Schema Fig. 13, anzuwenden. Der inducirende Strom wurde durch ein Grove'sches Element erzeugt, und die Funkenstrecke im Funkenmikrometer ungefähr  $F = 2^{\text{mm}}$  gemacht, da weder größere noch kleinere Funkenstrecken so gute Resultate lieferten.

Unter diesen Umständen war es für die Hervorbringung des Funkens genügend, wenn der eine Draht  $D$  auch nur um 1 Decimeter länger war, als der andere. Waren sie hingegen gleich lang, so erschien niemals ein Funke. Man kann ihn jedoch augenblicklich zur Erscheinung bringen, wenn man durch Anlegen des Knopfes einer Leydner Flasche an einen der Drähte die Symmetrie der beiden Stromwege stört.

Auch bei diesen Versuchen äußerten Material und Dicke der Drähte nicht den geringsten Einfluss. Ob ich einen versilberten Kupferdraht von  $0,06^{\text{mm}}$  Durchmesser oder einen Eisendraht von  $0,23$  oder endlich einen Kupferdraht von  $0,80^{\text{mm}}$  Durchmesser anwendete, immer blieb der Funke aus, wenn nur die beiden Drähte gleich lang waren.

*Es ist mithin die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Elektrizität für alle (gespannten) <sup>1)</sup> Drähte eine gleiche.*

In der bisher beschriebenen Form ist jedoch der Versuch ziemlich unscheinbar, da man nur mit sehr kleinen Funkenstrecken des Hülfsmikrometers  $f$  arbeiten kann. Ich war deshalb bestrebt, ihn in einer Weise abzuändern, welche gestattet, denselben auch einem Auditorium sichtbar zu machen.

- 1) Spiralförmig gewundene Drähte werden vermuthlich ein anderes Resultat geben.

Versuche mit kleinen Geissler'schen Röhren führten bis jetzt noch zu keinem entschiedenen Resultate. Dagegen kann man die Verspätung wenigstens bei Verzögerungslängen von einigen Metern recht schön auf folgende Art nachweisen. Fig. 14 Taf. III.

Theilt man einen (negativen) Entladungsschlag, am Besten den eines Rühmkorff'schen Apparates, ebenso wie oben gleich hinter dem Funkenmikrometer in zwei Zweige und verbindet man einen derselben mit der Belegung der vollkommen isolirten Probeplatte, während man den andern durch den Zuleiter  $A$  auf die obere unbelegte Fläche führt, so kann auf der oberen Tafel eine positive, negative oder auch gar keine Figur erscheinen, je nachdem der obere Zweig gröfser, kleiner oder ebenso lang ist als der untere. Und zwar müssen die Versuche in bestimmtem Sinne ausfallen, wenn sie die Vermuthung bestätigen sollen, dafs sie Zeitdifferenzen ihren Ursprung verdanken. Wenn man sich nämlich daran erinnert, dafs es gleichgültig ist, ob man positive Elektrizität auf die Platte führt oder negative hinwegnimmt, so versteht man, dafs eine positive Entladung eine positive Figur hervorruft, wenn die Elektrizität früher an die Spitze des Zuleiters ankommt als auf der Belegung, d. h. wenn  $D_1$  kürzer ist als  $D_2$ . Gelangt hingegen die Entladung früher auf die Belegung, so wird der Zuleiter von der Influenz-elektrizität im entgegengesetzten Sinne durchlaufen und es mufs demnach auf der Glasfläche eine negative Figur entstehen, sobald  $D_2$  kürzer ist als  $D_1$ . Im Verlaufe der Bewegung mufs diese Influenzentladung im Drahte  $D_1$  auf die directe von  $F$  herkommende Elektrizität treffen, und hiedurch der Figur ein zusammengesetzter Charakter aufgedrückt werden.

Zwischen diesen beiden Anordnungen mit ganz entgegengesetzten Resultaten mufs es aber offenbar solche geben, bei welchen gar keine Figuren entstehen, da kein Grund vorhanden ist, weshalb eine solche der einen oder der anderen Art zu Stande kommen sollte. Diefs mufs der Fall

seyn, wenn die Elektricität von beiden Seiten her gleichzeitig eintrifft, d. h. wenn  $D_1$  und  $D_2$  gleich lang <sup>1)</sup> sind.

Die Versuche entsprachen diesen theoretischen Voraussetzungen vollkommen. Man erhält mit jeder Elektricitätsart Figuren der beiden Art, wenn man über die Längen der Drähte richtig disponirt.

Diese Behauptung könnte freilich Manchem, der den Versuch nicht unter ganz günstigen Verhältnissen anstellt, abgesehen von dem einen Falle, wo wegen vollkommener Gleichheit der beiden Zweige gar keine Figuren zu Stande kommen, unrichtig erscheinen. Es kann nämlich eintreten, daß sämtliche Figuren auf den ersten Blick positiv zu seyn scheinen, unter welchen Verhältnissen und mit welcher Elektricitätsart man auch arbeiten mag.

Der Grund liegt einfach darin, daß die zusammengesetzten negativen Figuren in diesem Falle zu jener Gruppe gehören, welche bereits einen stark positiven Charakter an sich tragen und selbst bei eingehender Beschäftigung mit denselben kaum als negativ erkannt werden können.

Der nach einem Polwechsel eintretende bedeutende Größenunterschied ist aber vollkommen hinreichend, um jeden Zweifel über die wahre Natur der Figuren sofort zu beseitigen und die Uebereinstimmung der Versuche mit den theoretischen Voraussetzungen zu beweisen.

Alles zusammengefaßt, wurden nachfolgende Resultate gewonnen:

1) *Bietet man einer elektrischen Entladung nach Durchbrechung einer Funkenstrecke zwei Wege zur Erde dar, einen kürzern und einen längern, durch eine Probeplatte unterbrochenen, so findet bei kleinen Schlagweiten eine Theilung des Entladungsstromes statt. Bei größeren Funkenstrecken hingegen schlägt die Elektricität nur den kurzen*

- 1) Eine kleine Längendifferenz zu Gunsten des obern Drahtes kann vielleicht hiebei stattfinden, da die von unten kommende Elektricität sich über die ganze Belegung ausbreiten muß.

Weg ein und reißt sogar aus dem andern Zweige gleichnamige Elektrizität mit sich fort.

2) Sendet man einen elektrischen Wellenzug in einen am Ende isolirten Draht, so wird derselbe am Ende reflectirt und Erscheinungen, welche diesen Vorgang bei alternirenden Entladungen begleiten, scheinen ihren Ursprung der Interferenz der ankommenden und reflectirten Wellen zu verdanken.

3) Eine elektrische Entladung pflanzt sich in gleich langen Drähten gleich rasch fort, ohne Rücksicht auf das Material aus welchem diese Drähte bestehen.

### III. Ueber die elektromotorische Kraft des galvanischen Lichtbogens; von Wilhelm von Bezold.

Im Bande CXXXI S. 536 ff. dieser Annalen hat Herr Edlund die interessante Entdeckung veröffentlicht, daß der galvanische Lichtbogen im Stromeskreise nicht etwa, wie man früher dachte, nur die Rolle eines Widerstandes spielt, sondern daß er auch als eine negative<sup>1)</sup> elektromotorische Kraft in Rechnung zu bringen ist.

Gleich nach dem Bekanntwerden dieser merkwürdigen Thatsache schien es mir, als ob es nur einer einigermaßen präcisirten Vorstellung über das Wesen des elektrischen Funkens bedürfe, um das Auftreten einer solchen elektromotorischen Kraft im Anschlusse an die Kirchhoff'sche Ableitung der Ohm'schen Gesetze zu erklären.

Da ich jedoch damals nicht absehen konnte, ob es möglich sey, einige später von Hrn. Edlund entdeckte Thatsachen mit meinen Anschauungen in Einklang zu bringen,

1) Vorausgesetzt, daß die Summe der elektromotorischen Kräfte eine positive sey.

so unterliefs ich die Veröffentlichung meines Erklärungsversuches.

Untersuchungen, welche ich vor Kurzem über die elektrische Entladung angestellt habe, beseitigen diese Bedenken<sup>1)</sup>, und so mag es gerechtfertigt erscheinen, wenn ich meine Hypothese, wenigstens als solche, hier mittheile.

Denkt man sich eine galvanische Kette geöffnet, so wird an den Endpunkten derselben, die ich Elektroden nennen will, verschiedene Spannung herrschen. Die Differenz dieser Spannung ist  $\Sigma E$ , wenn man unter  $E$  die in der Kette wirksamen elektromotorischen Kräfte versteht. Bringt man nun diese Elektroden einander immer näher, so werden sie einmal in eine Entfernung kommen, bei welcher ein Ueberspringen eines Funkens stattfindet. Dadurch wird die Spannungsdifferenz zwischen den beiden Elektroden vermindert, vielleicht sogar während sehr kurzer Zeit dem Zeichen nach wechseln. Aber durch die Wirkung der in der Kette thätigen elektromotorischen Kräfte wird sich nach kurzer Zeit die ursprüngliche Spannungsdifferenz wieder herstellen, es wird abermals ein Funke überspringen, und so das Spiel immer wieder von Neuem beginnen.

Wäre die Entfernung der Elektroden geringer, als es für das Ueberspringen eines Funkens unerläßlich ist, so würde die Entladung bereits bei einer Spannungsdifferenz eintreten, welche kleiner ist als  $\Sigma E$ .

Es ist demnach an der Unterbrechungsstelle eine variable und zwar periodisch wechselnde Spannungsdifferenz vorhanden. Untersucht man nun den entstehenden Strom mit einem Galvanometer, so wird für diese Spannungsdifferenz ein Mittelwerth in Rechnung kommen, da die Schwingungsdauer einer Galvanometernadel jedenfalls sehr groß ist im

1) So scheint z. B. die eine Thatsache, daß eine Funkenstrecke in dem einen Sinne leichter von Inductionsströmen durchflossen wird, als in dem anderen (S. Edlund in diesen Ann. CXXXVI 350) im engsten Zusammenhange mit Erscheinungen zu stehen, welche ich vor Kurzem veröffentlicht habe. (Siehe die vorhergehende Abhandlung §. 1.)

Vergleiche zu der Periode, welche für die Vorgänge in der Funkenstrecke gilt.

Diese in Rechnung zu bringende mittlere Spannungsdifferenz der Elektroden besitzt jedenfalls das entgegengesetzte Vorzeichen wie die Summe der elektromotorischen Kräfte. Sie könnte nämlich im Maximo, d. h. bei vollkommen geöffneter Kette, den Werth  $-\Sigma E$  annehmen. Stehen die Elektroden näher, so wird der Maximalwerth zwischen  $-\Sigma E$  und 0 liegen. Sollte nun sogar während einer Partialentladung die Spannungsdifferenz nach der entgegengesetzten Seite hin ausschlagen, so wird dieser Ausschlag doch keinesfalls dem ursprünglichen an Gröfse gleichkommen und mithin der Mittelwerth immer negativ bleiben.

Ogleich nun diese allgemeine Betrachtung hinreichend ist, um die Vorstellung zu begründen, dafs die Funkenstrecke auch als elektromotorische Kraft sich geltend machen mufs, so kann doch erst aus einer strengen mathematischen Behandlung ersehen werden, von welchen Momenten diese elektromotorische Kraft abhängig ist, und welche weitere Hypothesen über den Vorgang in der Funkenstrecke ebenfalls gemacht werden müssen, um das Gesetz dieser Kraft mit den Thatsachen in Einklang zu bringen.

Ist  $qdt$  die Elektrizitätsmenge, welche in dem Zeitelemente  $dt$  durch einen Querschnitt des Stromkreises geht, so fliefst während der Dauer  $\theta$  einer Partialentladung durch

denselben die Menge  $\int_0^\theta qdt$ , und diese Menge mufs für alle

Querschnitte eine gleiche seyn, da der Zustand nach jeder Partialentladung immer wieder derselbe ist, also nirgends dauernde Anhäufungen von Elektrizität stattfinden.

Finden aber in der Zeiteinheit  $n$  Partialentladungen statt, so erhält man als Maafs der mit einem Galvanometer geprüften Stromes Intensität

$$J = n \int_0^\theta qdt = n \cdot Q$$

oder

M  
nung  
galva  
gegen  
jedem  
gen m  
fähig  
in B  
stellen  
men

B  
der ei  
V'2 un  
fähig  
k1 k2  
q1 q2  
in de  
die G

Fü  
Gleich  
in der  
währen  
Funken  
schnitt

1) Der  
zu w

oder da  $n = \frac{1}{\theta}$

$$J = \frac{1}{\theta} \int_0^{\theta} q dt = \frac{Q}{\theta} \quad ^1)$$

Macht man nun die Annahme, daß bei linearer Anordnung sämtlicher Leiter, wie man sie bei Herstellung des galvanischen Lichtbogens stets benutzt, die Inductionsströme gegen den primären Strom verschwinden, und daß die in jedem Augenblicke in Bewegung gesetzten Elektrizitätsmengen nur durch das herrschende Gefälle und die Leitungsfähigkeit bedingt werden, so kann man für die zur Zeit  $t$  in Bewegung gesetzten Elektrizitätsmengen Formeln aufstellen, welche den für stationäre Ströme gültigen vollkommen analog sind.

Bezeichnet man nämlich die Spannungen an den Enden der einzelnen Leiterstrecken der Reihe nach durch  $V'_1$  und  $V''_1$ ,  $V'_2$  und  $V''_2$  bis zu  $V'_n$  und  $V''_n$ , die Längen und Leitungsfähigkeiten der einzelnen Strecken durch  $l_1$   $l_2$  ....  $l_n$  und  $k_1$   $k_2$  ....  $k_n$ , so erhält man für die Elektrizitätsmengen  $q_1$   $q_2$  ....  $q_n$ , welche nach Fixirung des jeweiligen Zustandes in der Zeiteinheit den Querschnitt durchströmen würden, die Gleichungen:

$$q_1 = \frac{k_1}{l_1} (V'_1 - V''_1)$$

.....

$$q_n = \frac{k_n}{l_n} (V'_n - V''_n)$$

Für die Funkenstrecke selbst läßt sich die entsprechende Gleichung nicht aufstellen, da das Gesetz für die Vorgänge in derselben nicht bekannt ist. Wohl aber weiß man, daß während einer Periode  $\theta$  die ganze Elektrizitätsmenge die Funkenstrecke passiren muß, welche jeden übrigen Querschnitt durchströmt, d. h. es muß

1) Der Fall, wo  $\frac{1}{\theta}$  keine ganze Zahl ist, braucht nicht berücksichtigt zu werden, da man die Zeiteinheit beliebig wählen kann.

$$\int_0^{\theta} q_r dt = \int_0^{\theta} q_1 dt = \dots = \int_0^{\theta} q_n dt = Q$$

seyn, wenn  $q_r dt$  die Elektricitätsmenge ist, welche die Funkenstrecke im Zeitelemente  $dt$  durchläuft.

Ueber  $q_r$  weifs man auferdem noch, dafs es eine periodische Funktion der Zeit seyn mufs, also etwa  $q_r = f(t)$ .

Bildet man nun die verschiedenen Integrale, so erhält man die Gleichungen:

$$\int_0^{\theta} q_1 dt = \frac{k_1}{l_1} \int_0^{\theta} (V'_1 - V''_1) dt$$

$$\int_0^{\theta} q_2 dt = \frac{k_2}{l_2} \int_0^{\theta} (V'_2 - V''_2) dt$$

.....

$$\int_0^{\theta} q_n dt = \frac{k_n}{l_n} \int_0^{\theta} (V'_n - V''_n) dt$$

$$\int_0^{\theta} q_r dt = \int_0^{\theta} f(t) dt.$$

Da die Funkenstrecke ebenfalls einen Widerstand besitzt, so mufs der Werth des letzten Integrales der Länge der Funkenstrecke umgekehrt proportional seyn oder es mufs

$$\int_0^{\theta} f(t) dt = \frac{k_r}{l_r} \int_0^{\theta} F(t) dt$$

seyn.  $k_r$  spielt in dieser Formel die Rolle der Leitungsfähigkeit, ohne dafs man diese Constante wirklich als Leitungsfähigkeit bezeichnen dürfte, da der letztere Begriff sich gar nicht auf die Funkenstrecke übertragen läfst.

Setzt man nun  $\frac{l_1}{k_1} = w_1$  usw., so erhält man

$$w_1 \int_0^\theta q_1 dt = \int_0^\theta (V_1 - V''_1) dt$$

.....

$$w_n \int_0^\theta q_n dt = \int_0^\theta (V_n - V''_n) dt$$

$$w_r \int_0^\theta q_r dt = \int_0^\theta F(t) dt$$

und durch Addition

$$Q \Sigma w = \int_0^\theta [(V_2 - V''_1) + (V_3 - V''_2) + \dots (V_n - V''_{n-1})] dt \\ + \int_0^\theta (V_1 - V''_n) dt + \int_0^\theta F(t) dt.$$

Das erste dieser Integrale ist nichts anderes als die Summe der elektromotorischen Kräfte, multiplicirt mit der Periode  $\theta$ , d. h. es ist  $= \theta \Sigma E$ .  $V_1 - V''_n$  ist eine nach  $\theta$  periodische Function der Zeit, sie möge durch  $\Phi(t)$  bezeichnet werden. Da  $Ft$  eine eben solche Function ist, so können wir die beiden gleich zusammenfassen, indem wir

$$\Phi(t) + F(t) = \Psi(t) \text{ setzen } ^1).$$

Diese neue Function  $\Psi(t)$  ist dann abermals eine periodische Function von  $t$  mit der Periode  $\theta$ .

Man erhält demnach

$$Q \Sigma w = \theta \Sigma E - \int_0^\theta \Psi(t) dt$$

und für die Stromintensität

$$J = \frac{E \Sigma - \frac{1}{\theta} \int_0^\theta \Psi(t) dt}{\Sigma w}$$

1) Die Summe  $\Phi(t) + F(t)$  muß jedenfalls negativ seyn, wenn das Endergebnis mit den Thatsachen und mit der bereits gegebenen allgemeinen Betrachtung übereinstimmen soll.

Setzt man  $\frac{1}{\theta} \int \Psi(t) dt = D$ , so ergibt sich

$$J = \frac{\Sigma E - D}{\Sigma}$$

d. i. eine Formel, wie sie den Beobachtungen des Hrn. Edlund entspricht.

Soll jedoch diese Uebereinstimmung mit den Beobachtungen eine vollkommene seyn, so muß der Vorgang in der Funkenstrecke bestimmten Bedingungen genügen, d. h. es muß die Funktion  $\Psi(t)$  solche Bedingungen erfüllen.

So muß z. B. entweder die Periode  $\theta$  von der Summe der elektromotorischen Kräfte unabhängig seyn, oder es muß

$$\int_0^{\theta} \Psi(t) dt = \theta \cdot K$$

seyn, wenn  $D$  einen für gegebene Elektroden constanten Werth besitzen soll.

Man sieht demnach, daß die eben durchgeführte Betrachtung wohl im Stande ist das Auftreten einer elektromotorischen Kraft im galvanischen Lichtbogen im Allgemeinen zu erklären, daß sie aber ganz bestimmte Voraussetzungen über die Vorgänge im Lichtbogen in sich schließt.

Die Vorstellungen über diese Vorgänge genauer zu präcisiren scheint mir bei dem gegenwärtigen Stande der Experimentaluntersuchungen über den Entladungsfunken und den galvanischen Lichtbogen noch nicht wohl thunlich. Die mitgetheilten Formeln scheinen hier einen ziemlich großen Spielraum zu bieten.

Wenn demnach auch der eben gegebene Versuch einer Erklärung weit davon entfernt ist, erschöpfend zu seyn, so kann er doch vielleicht brauchbare Richtpunkte für weitere Experimentaluntersuchungen abgeben. Sollte dies der Fall seyn, so haben diese Zeilen ihren Zweck erreicht, selbst wenn solche weitere Untersuchungen die hier vorgetragene als unhaltbar erweisen sollten.

die V  
aus  
stenu  
tiren  
nach  
I  
trisin  
krom

Instr  
mikro  
sem  
eine  
tig b  
Erde  
meter  
V  
langs  
auf d  
gelbe  
guren  
erster  
bis e

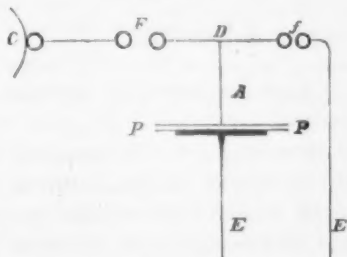
## A n h a n g

über die Zerlegung einer Entladung in Partialentladungen.

Die ganze hier angestellte Betrachtung stützt sich auf die Voraussetzung, daß der elektrische Funke im Allgemeinen aus einer Reihe von Partialentladungen bestehe. Die Existenz solcher Partialentladungen kann man auch ohne rotirenden Spiegel recht hübsch durch folgenden Versuch nachweisen.

Der (beispielsweise positive) Conductor *C* einer Elektrisirmaschine wird mit der einen Kugel eines Funkenmikrometers *F* verbunden. Von der anderen Kugel dieses

Fig. 1.

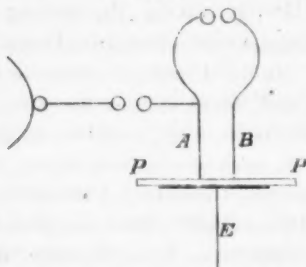


Instrumentes geht ein Draht *D* zu einem zweiten Funkenmikrometer *f* mit etwas geringerer Schlagweite. Von diesem Draht *D* führt an irgend einer Stelle zwischen *F* und *f* eine Stricknadel *A* auf die unbelegte Fläche einer einseitig belegten Glasplatte *P*, deren untere, belegte Fläche zur Erde abgeleitet ist. Die zweite Kugel des Funkenmikrometers *f* ist ebenfalls leitend mit der Erde verbunden.

Versetzt man nun die Scheibe der Elektrisirmaschine in langsame Drehung bis ein Funke überspringt, so entsteht auf der Probeplatte eine zusammengesetzte Figur, z. B. ein gelber Stern mit rothem Centrum oder sogar mehrere Figuren ineinander. Es muß demnach die Ladung auf der ersten Kugel von *f* zu einer bestimmten Höhe anwachsen bis eine Entladung erfolgen kann.

Führt man den mit der zweiten Kugel des Mikrometers verbundenen Draht *D* nicht direct zur Erde, sondern eben-

Fig. 2.



falls auf die Probeplatte, indem man ihn in eine Nadel *B* endigen läßt, so erhält man bei *B* eine einfache, bei *A* eine zusammengesetzte Figur.

Viel schöner gelingen die Versuche, wenn man die Elektrisirmaschine durch einen Rühmkorff'schen Apparat ersetzt, dann entstehen bei Anwendung des Schema Fig. 1 Figuren, wie sie in Fig. 5 Taf. V abgebildet sind.

Diese Figuren, deren Originale durch unmittelbaren Abdruck von der Platte fixirt wurden, lassen die aufeinanderfolgenden Partialentladungen so schön erkennen, als man nur irgend wünschen kann.

#### IV. Ueber die Theorie der neuesten Elektrophor- maschine und der überzähligen Conductoren; von P. Riefs.

(Aus den Monatsberichten der Akad. Januar 1870.)

Bei der Beurtheilung von Influenzmaschinen herrscht noch grofse Verwirrung. Während im Laufe der letzten Jahre drei oder vier Influenzmaschinen als wesentlich neue beschrieben wurden, in welchen leicht alte Apparate zu er-

ken  
find  
Ges  
neu  
Prin  
in 2)  
Betr  
dies  
Mas  
eine  
anw  
bek  
neu  
nutz  
Sinn  
mas

Pap  
Met  
beid  
den  
Por  
die  
fläch  
fläch  
ächt  
trici  
Elek  
posi  
erre

nen  
folg  
Ken  
1)  
2)  
Po

kennen sind, ist die neueste Elektrophormaschine vom Erfinder, dem Dr. Holtz, als eine alte Maschine in neuer Gestalt eingeführt worden <sup>1)</sup>, obgleich sie mir wesentlich neu erscheint. — Das von mir vor drei Jahren angewandte Princip zur Unterscheidung solcher Maschinen besteht darin <sup>2)</sup>, daß man die durch Influenz erregten Elektricitäten in Betracht zieht, und die Maschinen nach den Combinationen dieser Elektricitäten ordnet, welche sie benutzen. Eine Maschine also von noch so ungewöhnlichem Aussehn, welche eine bereits benutzte Combination der Influenzelektricitäten anwendet, ist als wesentlich alte, und eine Maschine, einer bekannten im Aussehn noch so ähnlich, ist als wesentlich neue Maschine anzusehen, wenn sie eine Combination benutzt, die noch keine Anwendung gefunden hat. In diesem Sinne habe ich meine Meinung über die neueste Elektrophormaschine zu begründen.

Die Elektrophormaschinen zeigen im Allgemeinen einen Papierkuchen, davor einen Metallconductor, der mit einem Metallkamm endigt, und eine Glasscheibe, die zwischen beiden rotirt. Nachdem der Papierkuchen elektrisirt worden, kommen durch Doppel-Influenz drei nachweisbare Portionen von Elektricität zum Vorschein: im Conductor die Menge  $+m$ , auf der (dem Kuchen zugewandten) Vorderfläche der Glasscheibe die Menge  $-p$ , auf ihrer Hinterfläche die Menge  $-m$ . Ich erinnere daran, daß  $m$  und  $p$  ächte Brüche sind, wenn der erregende Kuchen die Elektricitätsmenge 1 besitzt und daß hier die Vorzeichen die Elektricitätsart in Bezug auf die der Kuchen angeben. Vom positiv elektrischen Kuchen erregt, bezeichnet  $+m$  positive  $-m$  und  $-p$  negative Elektricität, vom negativen Kuchen erregt  $-m$  und  $-p$  positive,  $+m$  negative Elektricität.

Die vor drei Jahren bekannten drei Elektrophormaschinen mit Doppel-Influenz habe ich am angeführten Orte folgendermaassen geordnet, wobei ich hier noch äußere Kennzeichen hinzusetze:

1) Poggend. Annalen Bd. 136, S. 171.

2) Akad. Monathsh. 1867, S. 203. Pogg. Ann. Bd. 131, S. 236.

Poggendorff's Annal. Bd. CXL.

Töplers Maschine benutzt die Elektrizitätsmenge  $-m$  und besitzt in einfachster Einrichtung drei drehbare Glasscheiben.

Holtz erste Maschine benutzt die Combination der Mengen  $(+m)$   $(-m)$   $(-p)$  und besitzt nur Eine drehbare Scheibe.

Holtz zweite Maschine benutzt die Combination  $(+m)$   $(-m)$  und besitzt zwei Scheiben, die in entgegengesetzter Richtung gedreht werden und abwechselnd die Rolle der Papierkuchen übernehmen.

Als zu neuen Maschinen brauchbar hatte ich die Combinationen  $(+m)$   $(-p)$  und  $(-m)$   $(-p)$  bezeichnet.

Die neueste von Holtz construirte Elektrophormaschine, deren Theorie hier folgt, gebraucht neben der Combination  $(+m)$   $(-m)$   $(-p)$  die Combination  $(-m)$   $(-p)$  und besitzt Eine drehbare Scheibe. Ich will diese Maschine, des leichteren Verständnisses wegen, zuerst in der einfachen Form beschreiben, in der ich sie benutzt habe, bei welcher nur  $(-m)$   $(-p)$  zur Anwendung kommt, und dann die Einrichtung anführen, die ihr Holtz gegeben hat.

Eine vertikale drehbare Glasscheibe von 15 Zoll Durchmesser befindet sich zwischen einer ihr parallelen ruhenden, mit zwei Ausschnitten versehenen Glascheibe und zwei horizontalen, der Mitte der Ausschnitte gegenüberliegenden Metallkämmen, deren Stiele in gewöhnlicher Weise mit zwei verschiebbaren Metallstäben, den Elektroden, verbunden sind. An der freien Fläche der ruhenden Scheibe, entfernt von den Ausschnitten, ist in einem gegen den Horizont geneigten Durchmesser, über und unter der Ebene der Kämmen, ein etwa 4 Zoll langes  $\frac{3}{4}$  Zoll breites Papierstück (der Kuchen) befestigt, von welchem ein  $1\frac{1}{2}$  Linie breiter, nahe 5 Zoll langer Papierstreifen zum nächsten Ausschnitt geht und mit einer in den Ausschnitt hineinragenden Cartonspitze endigt. Jede Cartonspitze tritt etwa 1 Zoll vor den Metallkamm ihrer Seite hervor. Den beiden Papierkuchen stehen zwei Metallkämmen (zur Unterscheidung die *schrägen* genannt) gegenüber, die dauernd mit einander

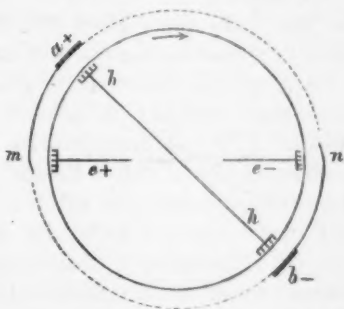
met  
alter  
dem  
bequ  
Hr.  
eine  
ruhe  
Papi

eben  
den,  
Masc  
käm  
zum  
die F  
bis z  
die C  
A  
zwei  
pieri  
Besti  
Schei

1) A  
2) E  
Infi

metallisch verbunden sind. Die Scheibe wird, wie an der alten Maschine, in der Richtung von einer Cartonspitze zu dem mit ihr verbundenen Kuchen schnell umgedreht. Zur bequemen Darstellung der Figur denke man sich, wie es Hr. Bertin gethan hat<sup>1)</sup>, statt der beiden Glasscheiben einen hohlen Glaszylinder um seine Axe drehbar, in einen ruhenden Cylinder gesteckt, und zeichne deren Querschnitt. Papierkuchen und Metallkämme kommen dann in der Bild-

Fig. 1.



ebene zu liegen. Der innere Kreis entspricht der rotirenden, der äußere punktirte der ruhenden Glasscheibe der Maschine. Die schrägen mit einander verbundenen Metallkämme sind bei  $h$  und  $h$ , die horizontalen Kämme mit den zum Experimente dienenden Elektroden bei  $e$  und  $e$  deutlich, die Papierkuchen bei  $a$  und  $b$  nebst ihren Verlängerungen bis zu den Ausschnitten der ruhenden Scheibe, vor welche die Cartonspitzen  $m$  und  $n$  hervortreten.

An der alten (ersten) Holtz'schen Maschine sind nur zwei Metallkämme mit gegenüberliegenden horizontalen Papierkuchen vorhanden, und jeder Kamm hat eine zwiefache Bestimmung: er empfängt Elektricität von der gedrehten Scheibe durch sogenannte *Einsaugung*<sup>2)</sup> zur Abgabe an die

1) *Annal. de chimie* (4) 13. 190.

2) *Einsaugung* bezeichnet den Erfolg der Erregung eines Leiters durch Influenz, die sich von der gewöhnlichen Erregung dadurch unter-

mit ihm verbundene Elektrode und er elektrisirt die Scheibe mit entgegengesetzter Art. Diese Elektrisirung ist abhängig von der Elektrizität, welche die Elektrode bereits besitzt, nimmt mit zunehmender Menge dieser Elektrizität schnell ab und hört bald auf. Die sogenannte Einsaugung von El. durch den Metallkamm nimmt zwar gleichfalls ab mit steigender Elektrisirung der Elektroden, aber bei Weitem langsamer, weil die elektrische Glasfläche dem Kamme näher steht, als die elektrische Papierfläche. Entfernt man die Stelle der Elektrisirung der Scheibe von der Stelle der Einsaugung, so läßt sich eine größere Dichtigkeit in den Elektroden erlangen. Diese Trennung der beiden Stellen ist bereits in Töpler's Maschine und in Holtz' zweiter Maschine vorgenommen und jetzt in der hier betrachteten Elektrophormaschine. Die horizontalen Kämme *e* dienen als Einsauger, während die schrägen Kämme *h* die Glasscheibe mit Elektrizität versehen, also mit den ihnen gegenüberstehenden Papierkuchen die Rolle der Reibzeuge an der gewöhnlichen Elektrisirmaschine übernehmen. Da diese schrägen Kämme mit einander verbunden sind, so können, während die Maschine in Gang gesetzt wird, die Elektroden unverbunden bleiben. Diefß ist auch bei Holtz' zweiter Maschine der Fall, während an seiner ersten Maschine die Elektroden in Berührung seyn müssen.

Die neue Maschine wirkt in folgender Weise. Es sei der Papierkuchen *b* negativ el. gemacht; der ihm gegenüberstehende Metallkamm *h* erhält durch Influenz negative El., die aber sogleich verschwindet, weil jener mit dem diametralen Kamme verbunden ist. Die Glasscheibe vor dem

scheidet, daß dabei die erregende Elektrizität zerstört wird. Der Metallkamm der Maschine wird von der Elektrizität der rotirenden Scheibe ebenso influencirt, wie von dem elektrischen Papierkuchen, aber die Elektrizität des Kuchens bleibt erhalten, während die der Scheibe durch die vom Kamme elektrisirte Luft vernichtet wird. In beiden Fällen erhält der mit dem Kamme verbundene Metallstab Elektrizität derselben Art, die der erregenden gleichnamig ist, aber bei der Erregung durch den Papierkuchen wird nebenbei die Glasscheibe mit der ausströmenden (ungleichnamigen) El. geladen.

Kan  
der  
des  
So  
zon  
nim  
erre  
der  
ihm  
tere  
El.  
wir  
Dop  
wir  
lich  
setz  
Vor  
Mas  
läng  
Min  
man  
bele  
der  
Zeit  
Läng  
schin  
selbe  
8 $\frac{3}{4}$  L  
Mas  
so fi  
dich  
erste  
an d  
trode  
in d

Kamme wird auf beiden Flächen positiv elektrisch und, in der Richtung des Pfeiles rotirend, zu der Cartonspitze *m* des zweiten Kuchens geführt, den die Vorderfläche der Scheibe mit positiver Elektricität versieht, wonach der horizontale Kamm *e* + die Elektricität der Hinterfläche aufnimmt. Der Papierkuchen *a* ist nun positiv elektrisch, er erregt in seinem Metallkamme positive Elektricität, die wiederum verschwindet, und versieht beide Flächen der vor ihm befindlichen Glasscheibe mit negativer El., die zur weiteren Elektrisirung des Kuchens *b* und zur Verstärkung der El. der Elektrode *e* — verwendet wird. Diese Verstärkung wird länger fort dauern, als an der alten Maschine, weil die Doppel-Influenz stets an den nicht elektrischen Kämmen *h* wirkt. Der die Kämmen verbindende Metallstab erhält nämlich von den Kämmen ziemlich gleiche Mengen entgegengesetzter El. und soll neutral bleiben; man kann ihn mit Vortheil zur Erde ableiten. Es wird sich daher an dieser Maschine eine Flasche zu höherer Dichtigkeit laden, ein längerer Entladungsfunke erhalten lassen.

Eine alte (erste) Holtz'sche Maschine ist in wenigen Minuten in die hier beschriebene zu verwandeln, indem man die ruhende Glasscheibe durch eine mit andern Papierbelegungen versehene ersetzt, und zwei schräge mit einander metallisch verbundene Metallkämme anbringt. Zu einer Zeit, als meine alte Maschine Funken von nur  $2\frac{1}{4}$  Zoll Länge lieferte, gab sie nach Verwandlung in die neue Maschine, bei Anwendung derselben rotirenden Scheibe, derselben Ladeflaschen und Elektrodenendigungen (Kugeln von  $8\frac{1}{4}$  Linien Durchmesser) Funken von  $5\frac{1}{4}$  Zoll Länge.

Vergleicht man in dieser Weise die erste Holtz'sche Maschine mit der neuen und erzeugt Funken gleicher Länge, so findet man den Funkenstrom der alten Maschine ungleich dichter als an der neuen, eine Folge davon, dafs an der ersten Maschine jede Elektrode zwei Portionen Elektricität, an der letzten nur Eine davon empfängt. Die in der Elektrode durch den Papierkuchen erregte Elektricität fügt sich in der alten Maschine zu der durch die el. Glasfläche er-

regten El., während in der neuen der Funke nur von der letzten Erregung herrührt. Auch tritt an der neuen Maschine ein Polwechsel häufiger ein, als an der alten, weil den Elektroden keine Kuchen gegenüberliegen, die mit ihnen die gleiche Elektrizitätsart besitzen und dadurch das Aus-treten der in den Elektroden gesammelten El. erschweren.

Beide Mängel hat Holtz verringert, indem er an dem Rande jedes Ausschnittes (bei  $m$  und  $n$  der Figur) einen horizontalen Papierkuchen angebracht hat, welcher die Cartonspitze trägt<sup>1)</sup>. So habe ich die Maschine ausgeführt gesehen, die also zwei Ausschnitte, zwei Paare von Metallkämmen und ihnen gegenüber zwei Paare von Papierkuchen besitzt und als die Verbindung der alten Elektrophormaschine, welche die Combination  $(+m) (-m) (-p)$  mit der neuen, die nur  $(-m) (-p)$  benutzt, anzusehen ist. Das Spiel dieser zusammengesetzten Maschine zeigt bei geöffneten Elektroden drei Phasen.

So lange die von einander entfernten Elektroden nicht oder schwach elektrisch sind, geht die Doppel-Influenz von den horizontalen Papierkuchen aus, und jede Elektrode erhält Influenzelektricität sowohl durch die auf ihrem Kuchen, wie durch die auf der rotirenden Glasscheibe befindliche Elektricität, oder, wie man bequemer sagt, jeder Elektrodenkamm wird durch seinen Kuchen elektrisirt und saugt die El. der Scheibe ein (siehe Anmerk. S. 563). Aber nicht alle der Scheibe mitgetheilte Elektricität wird eingesaugt. Weil nämlich die Scheibe, ehe sie an einen Elektrodenkamm tritt, einem schrägen Kamme vorbeigeht und diesem näher steht, als der auf der ruhenden Scheibe befindliche Kuchen, so wirkt die Elektricität der rotirenden Scheibe stärker auf den schrägen Kamm, als die ihr entgegengesetzte Elektricität des Kuchens, und in Folge davon wird ein Theil der

1) In der Abbildung der Maschine, Pogg. Annalen Bd. 136 Taf. 5 obere Figur, hangen die beiden Papierkuchen jeder Seite nicht durch einen schmalen Papierstreifen, sondern in ganzer Breite zusammen, eine spätere unwesentliche Aenderung.

Elektricität der Scheibe vernichtet. Mit steigender Ladung der Elektroden tritt die zweite Phase ein: die Doppel-Influenz der horizontalen Kuchen nimmt ab, auf die rotirende Scheibe strömt vom Elektrodenkamme weniger Elektricität, die Doppel-Influenz der schrägen Kuchen wird merklich, vermehrt die El. der Scheibe und nimmt so lange zu, bis sie zuletzt, wenn die Elektroden nicht mehr erregbar sind, allein vorhanden ist. In dieser dritten Phase wirken die horizontalen Kämme nur als Einsauger, die schrägen nur als Erreger.

Ist der Funke ausgebrochen, die Elektroden demnach nur schwach elektrisch, so beginnt das Spiel von Neuem. Man sieht, dafs die Maschine sowohl bei offenen wie geschlossenen Elektroden erregt werden kann, und dafs sie bei geschlossenen oder abgeleiteten Elektroden bei der ersten Phase stehen bleibt und weniger El. zum Gebrauche liefert, als die alte Maschine, welche die Combination  $(+m) (-m)$   $(-p)$  allein benutzt; hingegen bei geöffneten Elektroden mehr El. liefert, wenn sie die zu den drei Phasen nöthige Zeit hindurch wirkt. Im Finstern wird das beschriebene Spiel der Maschine dadurch sichtbar, dafs je zwei einander nächste Kämme (zusammenhängenden Kuchen zugehörig) bei weit geöffneten Elektroden die gleiche Lichterscheinung zeigen, bei geschlossenen Elektroden die entgegengesetzte (Garben und Sterne).

Der Vorzug der neuen zusammengesetzten Maschine vor der neuen einfachen besteht nicht nur darin, dafs sie, wie oben erörtert wurde, an Elektricität ergiebiger und dafs bei ihr der Polwechsel erschwert ist, sondern auch darin, dafs sie eine gröfsere Ansammlung von El. erlaubt. Die horizontalen Papierkuchen unterstützen nämlich die Einsaugung der El. der Scheibe durch die Elektrodenkämme; wenn die Kämme der einfachen Maschine so stark elektrisch sind, dafs sie von der Scheibe keine El. mehr aufnehmen, so werden sie es an der zusammengesetzten Maschine thun, weil die ihnen gegenüberliegenden Kuchen El. derselben

Art besitzen, von der die aufzunehmende El. ist. Da nun die Länge der Funken von der Dichtigkeit der angesammelten El. abhängt, so wird die zuletzt beschriebene Maschine die längsten Funken liefern. An meiner nicht dazu gebauten, sondern nur eingerichteten Maschine, deren rotirende Scheibe 15 Zoll breit ist, erhielt ich Funken von 6 Zoll, und an einer eigens für lange Funken gebauten Maschine mit 14 zölliger Scheibe habe ich Funken von nahe 7 Zoll Länge gesehen.

Ein Polwechsel der Maschine wird in den häufigsten Fällen dadurch herbeigeführt, das die Elektrodenkämme bei zu großer el. Dichtigkeit ihre Elektricität auf die rotirende Scheibe ausströmen. Die von einer Elektrode mit ihrer El. geladene Scheibe geht dem zur Elektrode gehörigen Kuchen nahe vorbei, der Elektricität derselben Art besitzt, und in Folge davon diese Elektricität durch die Cartonspitze auf die von der Elektrode abgewandte Scheibenfläche strömen läßt. Die Scheibe bringt bei der Rotation an die Cartonspitze des diametralen Kuchens die entgegengesetzte Elektricität von der, die sie ihm früher zugeführt hatte und entladet ihn. Um ein Beispiel zu geben: die negative Elektrode ströme negative Elektricität auf die ihr zugewandte Scheibenfläche, diese geht an dem negativen Kuchen vorbei, der in Folge davon negative El. auf die abgewandte Scheibenfläche strömen läßt; die erste Fläche verliert ihre Elektricität am schrägen Kamm, die zweite bringt ihre negative El. zur Cartonspitze des positiven Kuchens, der dadurch entladen wird. Besitzen beide Kuchen Elektricität in nahe gleicher Menge, so werden sie entladen, die Maschine erlischt: sind die Mengen ungleich, so behält Ein Kuchen die ihm zugeführte Elektricitätsart und die Maschine kommt mit vertauschten Polen wieder in Wirksamkeit. Ausser dieser Veranlassung des Polwechsels tritt noch eine andere ein, wenn die Elektroden eine starke el. Dichtigkeit plötzlich verlieren. Diefß zeigt ein auffallender Versuch. Man erzeuge die Maschine bei geschlossenen Elektroden; sie wird, so lange die Scheibe gedreht wird, ohne Polwechsel in Thätig-

keit  
Anz  
hun  
so  
schl  
gesc  
aber  
sche  
ein  
Urs  
der  
Frü  
Elek  
käm  
der  
Cart  
wen  
die  
Kuch  
Glas  
J  
nom  
Polv  
verb  
den  
kens  
Kuch  
ben,  
Elek  
Fälle  
schin  
ohne  
Mas  
ders  
lang  
deut  
bess

keit bleiben. Oeffnet man aber die Elektroden, nimmt eine Anzahl langer Funken, und schließt bei fortdauernder Drehung die Elektroden oder bringt ihre Enden einander nahe, so erlischt die Maschine oder wechselt ihre Pole. Bei schlechter (leitender) Beschaffenheit der rotirenden Scheibe geschieht Diefs immer, bei guter Beschaffenheit zuweilen, aber auch bei dem besten Glase habe ich es eintreten sehen, wenn die Luft sehr feucht war. Der Versuch ist ein gutes Prüfungsmittel für die rotirende Scheibe. Die Ursache dieser Erscheinung ist, wie früher, das Ausströmen der Elektricität der Papierkuchen auf die rotirende Scheibe. Früher wurde es durch die von den Elektroden ausgeströmte Elektricität veranlaßt, hier dadurch, daß die Elektrokämme, so lange sie stark elektrisch sind, das Ausströmen der gleichnamigen Elektricität aus den ihnen nachstehenden Cartonspitzen hindern, und daß diese Hinderung aufhört, wenn die Kämme unelektrisch werden. Natürlich erfolgt die Ausströmung um so leichter, je dichtere Elektricität der Kuchen besitzt und je besser leitend die ihr naheliegende Glasfläche ist.

Je längere Funken von einer Elektrophormaschine genommen werden, desto mehr Gelegenheit wird zu einem Polwechsel gegeben. Die Elektroden und die mit ihnen verbundenen Flaschen müssen zu großer Dichtigkeit geladen werden, leicht strömt, vor dem Ausbruche eines Funkens, die Elektricität der Flaschen und danach die der Kuchen auf die Scheibe, oder nach dem Ausbruche desselben, der die Elektroden schwach elektrisch zurückläßt, die Elektricität der Kuchen allein, und in jedem von beiden Fällen erfolgt das Erlöschen oder der Polwechsel der Maschine. Die größte Länge, bis zu welcher man die Funken ohne diese Störung bringen kann, ist nicht nur nach der Maschine verschieden, die man benutzt, sondern auch bei derselben Maschine nach dem Zustande der Luft. Zur Erlangung einer Reihe von Funken gleicher Richtung und bedeutender Länge wird daher die Elektrisirmaschine ein besseres Mittel bleiben als die Elektrophormaschine.

## Die überzähligen Conductoren.

Das erörterte Spiel der Maschine mit zwei Paaren von Papierkuchen gibt Rechenschaft über den bisher unerklärten Nutzen der *überzähligen Conductoren* an der ersten Holtz'schen Maschine. So werden von Holtz zwei diametral gestellte Metallkämme vor der rotirenden Glasscheibe genannt, unbelegten Stellen der ruhenden Scheibe gegenüber. Jeder Kamm ist entweder mit der ihm in der Richtung der Drehung folgenden Elektrode verbunden, oder beide Kämme sind mit einander verbunden <sup>1)</sup>. Hat die Maschine lange geruht, so verhindern die überzähligen Conductoren ihre Erregung, ist sie aber kurz zuvor längere Zeit in Gang gewesen, so wirkt die Maschine weiter fort und die Conductoren erschweren die Umkehrung der Polarität der Elektroden. Diese Wirkung ist folgendermaassen abzuleiten.

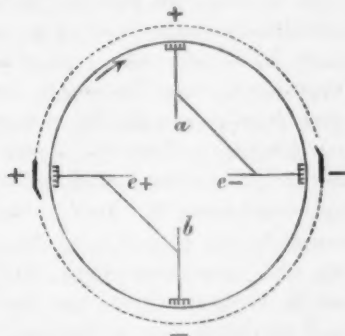
Die rotirende Scheibe wird, wie ich bei der Beschreibung der alten Maschine gezeigt habe, durch ihren horizontalen Durchmesser in entgegengesetzt elektrische Hälften getheilt <sup>2)</sup>. Die obere Hälfte der rotirenden Scheibe Fig. 2 sey auf beiden Flächen negativ, die untere positiv, es seyen die überzähligen Conductoren *a* und *b* nicht vorhanden. Bei der gebotenen Richtung der Drehung der Scheibe erhält die Elektrode wie der Papierkuchen zur rechten Hand negative EL., die zur linken positive. Nun seyen die Elektroden so stark elektrisch geworden, daß sie durch ihre Papierkuchen nicht mehr erregt werden. Die rotirende Scheibe tritt unelektrisch an die Elektroden; es strömt von jeder Elektrode die auf ihr angesammelte EL. und in Folge davon, wie oben angegeben wurde, auch die EL. der Kuchen auf die Scheibe. Durch die Rotation wird positive EL. zum negativen Kuchen gebracht, negative zum positiven, und die Maschine erlischt oder wirkt mit verwechselten Polen weiter fort. Diefs wird erschwert durch Anbringung der überzähligen Conductoren *a* und *b*, von welchen jeder

1) Pogg. Ann. 127. 323.

2) Akad. Monatsber. 1867. 198. Pogg. Ann. 131. 230.

mit der in der Drehungsrichtung der Scheibe folgenden Elektrode metallisch verbunden ist.

Fig. 2.



Wie ich nämlich am angeführten Orte angegeben habe, liegt der negativ elektrischen Hälfte der rotirenden Scheibe die durch Influenz positiv gewordene Hälfte der ruhenden Scheibe parallel nahe, und der positiven Hälfte die negativ gewordene <sup>1)</sup>. Indem die elektrisch gewordene ruhende Scheibe auf die überzähligen Conductoren erregend wirkt, verhindert sie, daß die rotirende Scheibe unelektrisch an die Elektrodenkäme tritt, hebt also diesen Grund des Polwechsels der Maschine auf. Indem z. B. die linke Seite der rotirenden Scheibe an den überzähligen Conductor *a* tritt, wird sie auf beiden Flächen negativ elektrisch und

- 1) Es ist ein bekannter Versuch, daß wenn die Maschine (auch ohne überzählige Conductoren) längere Zeit gewirkt hat, und die ruhende Scheibe der Drehungsrichtung der beweglichen entgegen, so weit verschoben wird, daß die Elektrodenkäme unbelegten Stellen der ruhenden Scheibe gegenüberstehen, die Maschine kürzere oder längere Zeit fortwirkt, ganz so, nur mit geringerer Elektrizitätsmenge, als ob die Papierkuchen den Kämmen gegenüberständen. Daraus folgt, daß die ruhende Scheibe unterhalb des negativen Kuchens in der Figur negativ, und oberhalb des positiven Kuchens positiv elektrisch ist. Diese Elektrizität der ruhenden Scheibe unterstützt die Aufnahme der El. der rotirenden Scheibe durch die Elektrodenkäme.

theilt dem negativen Kuchen und der Elektrode  $e -$  negativ El. mit. Wenn nämlich die Elektrode  $e +$  so stark positiv elektrisch ist, daß sie vom positiven Kuchen nicht mehr erregt wird, so kann die positiv elektrische ruhende Scheibe dennoch den Conductor  $a$  erregen, weil dieser negativ elektrisch ist. Die Elektrode  $e -$  erhält aber hierdurch keine Verstärkung ihrer Elektricität. Der Conductor  $a$  kann, nach dem Grundgesetze der Influenz, auf die Scheibe nur gerade so viel negative Elektricität strömen lassen, als er selbst positive El. zurückbehält, und diese Elektricität giebt er der mit ihm verbundenen Elektrode  $e -$ , zerstört also die zugeführte negative El.

So lange die Elektrodenkämme noch erregbar sind und die Scheibe mit El. versehen, wird diese Elektricität nutzbar, da ein Theil derselben von je einem Conductor aufgenommen zu einer der Elektroden geführt, das Uebrige von der Elektrode direct aufgenommen wird. Die Elektricitätsmenge der Elektroden wird durch die Conductoren theils dadurch verstärkt, daß diese die Ausdehnung der mit ihnen verbundenen Elektroden vergrößern, die Zeit also verlängern, während welcher die Elektroden erregbar bleiben, theils dadurch, daß durch sie die Kuchen stärker elektrisirt werden, die nun länger auf die Elektroden zu wirken vermögen. Die Figur macht nebenbei deutlich, weshalb die Conductoren die Erregung der Maschine verhindern. Es sey der positive Kuchen elektrisch; die rotirende Scheibe giebt ihre ganze negative El. an den Conductor  $a$  ab, weil die ruhende Scheibe noch nicht elektrisch geworden ist, die rotirende Scheibe tritt unelektrisch an den Kuchen der Elektrode  $e -$  und kann ihn nicht elektrisiren. Ist der Conductor  $a$  kurz und nicht mit der Elektrode  $e -$  verbunden, so nimmt er nur wenig Elektricität von der Scheibe auf und läßt so viel davon zurück, um die Maschine in Gang zu setzen.

Die in den überzähligen Conductoren erregte Elektricität wird fortgeschafft, wenn man ihre Verbindung mit den Elektroden (nach Holtz: Seitenverbindung) aufhebt und

bei  
mit  
sic  
du  
El  
kö  
Er  
tri  
ste  
vie  
wi  
we  
mit  
Ele  
der  
Ele  
nur  
Co  
sin  
Sch  
übe  
we  
Pap  
cität  
tor  
Eff  
err  
Ele  
den  
dur  
gie  
den  
ma

1)

beide Conductoren durch einen Metall-Draht oder Stab mit einander verbindet (directe Verbindung)<sup>1)</sup>; dann gleichen sich die beiden entgegengesetzten Elektricitäten der Conductoren aus, die von ihnen auf die Scheibe ausgeströmte Elektricität gelangt nutzbar in die Elektroden, und diese können zu höherer Dichtigkeit geladen werden, weil die Erregung der Conductorenkämme unabhängig von der Elektricitätsmenge ist, welche die Elektroden besitzen. Es entsteht aber der Nachtheil, dafs anfangs in gleicher Zeit eine viel geringere Elektricitätsmenge von der Maschine geliefert wird, als früher, sie deshalb zur Ladung einer Batterie weniger geeignet ist. Wenn die Conductoren fehlen oder mit den Elektroden verbunden sind, so tritt die von jedem Elektrodenkammer der Scheibe mitgetheilte El. (abgesehen von der Zerstreuung in die Luft) vollständig in die diametrale Elektrode ein, bei unter einander verbundenen Conductoren nur zum Theil. Um ein Beispiel zu geben: Wenn die Conductoren *a* und *b* in Fig. 2 mit einander verbunden sind, so geht von der El., welche die Elektrode *e* + der Scheibe mittheilt, ein grofser Theil auf den Conductor *a* über, weil die ruhende Scheibe, *a* gegenüber, nothwendig weniger dichte positive Elektricität besitzt, als der positive Papierkuchen. Die von *a* aufgenommene negative Elektricität gleicht sich im Verbindungsstabe mit der vom Conductor *b* aufgenommenen positiven El. aus und geht für den Effect verloren. Erst wenn die Elektroden aufgehört haben, erregt zu werden, verstärken die Conductoren die El. der Elektroden, erlauben also längere Funken und erschweren den Polwechsel der Maschine. Weniger Elektricität wird durch die Conductoren vernichtet, die Maschine wird ergiebiger, wenn man die den Conductoren gegenüberliegenden Stellen der ruhenden Scheibe ebenso stark elektrisch macht, wie die Kuchen es sind, was geschieht, wenn man

1) Dafs behufs langer Funken die directe Verbindung vortheilhafter ist, als die Seitenverbindung, hat Poggendorff gezeigt, und dabei die überzähligen Conductoren nicht normal, sondern schräg gegen die Verbindungslinie der Elektroden gestellt. Pogg. Annal. Bd. 136, S. 171.

auf der ruhenden Scheibe, jedem Conductor gegenüber, ein Papierstück anbringt und durch einen Papierstreifen mit dem in der Drehungsrichtung vorangehenden Kuchen der Maschine verbindet, in andern Worten: indem man die neue Maschine herstellt, die oben betrachtet wurde. Dies ist, nach meiner Erfahrung, stets gerathen, wenn man lange Funken erhalten will. Die überzähligen Conductoren allein sind von unsicherem Gebrauche, da ihre Wirksamkeit verlangt, daß die ruhende Scheibe stark elektrisch sey, was erst nach längerer Thätigkeit der Maschine, nicht bei jeder rotirenden Scheibe und bei derselben Scheibe nicht zu jeder Zeit in gleichem Maasse der Fall ist. Die beschriebene neue Elektrophormaschine mit zwei Kuchenpaaren ist dagegen stets leicht und sicher aus der alten Maschine mit zwei Kuchen herzustellen<sup>1)</sup> und sogleich erregbar.

**V. Ueber die Wärmecapacität des Wassers in der Nähe eines Dichtigkeitsmaximums;  
von L. Pfaundler und H. Platter.**

(Mitgetheilt von HH. Verf. in einer für sich gedruckten Schrift.)

**R**egnault hat für die Wärmecapacität des Wassers folgende empirische Gleichung aufgestellt:

$$C = 1 + 0,00004t + 0,0000027t^2$$

Hieraus berechnet man:

$$\text{für } t = 0^\circ \text{ C. } C = 1,00000$$

$$\text{„ } t = 10^\circ \text{ C. } C = 1,00067$$

$$\text{„ } t = 20^\circ \text{ C. } C = 1,00188$$

Diese Abweichungen von der Einheit wären klein genug, um sie bei den meisten calorimetrischen Messungen vernachlässigen zu können; es ist aber weder durch die

1) Es genügt, die schrägen Papier-Kuchen und -Streifen an der ruhenden Scheibe mit Wachs zu befestigen.

Vers  
u. A.  
Temp  
fserr  
vielm  
dicht  
speci  
Wass  
dazu,  
welch  
die e  
Aufse  
dehnt  
spec.  
spec.  
brauc  
0° bi  
per I  
nöthi  
als di  
V  
mum  
fallen  
genug  
4° un  
B  
Geleg  
die H  
4° bi  
Wert  
sers

1) Di

zu

2) Es

pac

cap

lich

Versuche Regnault's, noch durch die frühern von Naumann u. A. bewiesen worden, daß die Capacität innerhalb des Temperaturintervalls von  $0^{\circ}$  bis  $10^{\circ}$  C. wirklich keine grössern Abweichungen habe. Aus theoretischen Gründen ist vielmehr wahrscheinlich, daß die bei  $4^{\circ}$  C. eintretende Verdichtung des Wassers einen merklichen Einfluß auf die specifische Wärme desselben haben müsse. Führt man dem Wasser von  $4^{\circ}$  C. Wärme zu, so dient ein Theil derselben dazu, seine Temperatur zu erhöhen. Jene Wärmemenge, welche hiebei zur Erhöhung um je  $1^{\circ}$  verbraucht wird, ist die eigentliche specifische Wärme bei constantem Volum. Ausserdem nun wird ein Theil Wärme zur Arbeit der Ausdehnung verbraucht. Daher ist die wirkliche (beobachtete) spec. Wärme von  $4^{\circ}$  an aufwärts grösser als die eigentliche spec. Wärme. Wenn bei der Ausdehnung Wärme verbraucht wird, so wird umgekehrt bei der Verdichtung von  $0^{\circ}$  bis  $4^{\circ}$  C. Wärme gewonnen und daher zur Erwärmung per  $1^{\circ}$  C. eine geringere Menge Wärme von aussen her benöthigt; die beobachtete Capacität muß daher geringer seyn als die eigentliche <sup>1)</sup>.

Wie man sieht, kann daher mit dem Dichtigkeitsmaximum kein Maximum oder Minimum der Capacität zusammenfallen, vielmehr muß, wenn der Einfluß überhaupt stark genug auftritt, ein Minimum in den Raum zwischen  $0$  und  $4^{\circ}$  und wahrscheinlich ein Maximum oberhalb  $4^{\circ}$  fallen.

Bereits im Winter 1865 bis 66 hat Einer von uns bei Gelegenheit von Capacitätsbestimmungen fester Körper <sup>2)</sup> die Beobachtung gemacht, daß die bei Temperaturen von  $4^{\circ}$  bis  $9^{\circ}$  C. angestellten Beobachtungen immer kleinere Werthe ergaben, was auf eine grössere Capacität des Wassers bei diesen Temperaturen schliessen liefs.

1) Die vorhandenen Compressionsversuche lieferten jetzt schon Materiale zu quantitativen Berechnungen.

2) Es geschah diefs bei Gelegenheit meiner Versuche über die Wärmecapacität des Kalkspaths, die ich in der Abhandlung »Ueber die Wärmecapacität der Bodenarten etc.« Poggendorff's Ann. B. 139 veröffentlichte. (Pfaundler).

Wir haben nun im verflossenen Winter den Gegenstand einer vorläufigen experimentellen Untersuchung unterzogen und legen hiemit die erhaltenen Resultate vor, die, wie man sehen wird, im Wesentlichen die oben angestellten theoretischen Betrachtungen bestätigen.

Die Beobachtungsmethode war eine sehr einfache. Zwei große Calorimetergefäße von dünnem Messingblech, deren eins mit einer langgestielten Handhabe versehen war, wurden mit Wasser ungefähr zur Hälfte gefüllt, die Temperaturen in beiden mit einem empfindlichen Thermometer unter Umrühren mit einem messingenen Rührer gemessen und dann schnell der Inhalt des einen Gefäßes in das andere entleert. Nach vollständiger Vermischung, welche durch Rühren innerhalb einiger Secunden bewerkstelligt wurde, las man am Thermometer, das sehr bald wieder stationär wurde, die Temperatur ab und ermittelte dann noch das Gewicht des zugegossenen Wassers. Durch besondere Versuche hatten wir uns überzeugt, daß der Einfluß der Umgebungstemperatur verschwindend klein war.

Wir hatten ursprünglich auch versucht, die Temperatur des zugeführten Wassers constant  $= 0^{\circ}$  zu nehmen, indem wir dasselbe aus einem mit Eis umgebenen Gefäße ausfließen ließen. Die oben beschriebene Methode zeigte sich aber als sicherer, wenn auch weniger bequem für die Rechnung.

Die Beobachtungsergebnisse finden sich in nachstehender Tabelle zusammengestellt.  $t_1$  und  $t_2$  bedeuten die Anfangstemperaturen der beiden Wassermengen,  $p_1$  und  $p_2$  ihre Gewichte,  $r$  die Temperatur der Mischung; der Wasserwerth des Mischgefäßes sammt Thermometer betrug: 5,792 Gramm <sup>1)</sup>.

- 1) Bei der Berechnung dieses Wasserwerthes konnte natürlich auf die Veränderlichkeit der Capacität des Wassers noch keine Rücksicht genommen werden, was aber, wie leicht einzusehen, bei dem ohnehin sehr kleinen Einflusse dieser Größe keinen irgendwie merklichen Fehler hervorrufen kann.

Tabelle I.

| No. | $p_2$<br>Gewicht des<br>Wassers im<br>Calorimeter in<br>Gramm | $p_1$<br>Gewicht des<br>zugegebenen<br>Wassers in<br>Gramm | $t_2$<br>Temperatur<br>zu<br>$p_2$ | $t_1$<br>Temperatur<br>zu<br>$p_1$ | Temperatur der Mischung |                                      |   | Differenz<br>$t - t_2$ |
|-----|---|--|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|---|------------------------|
|     |   |  |                                    |                                    | $\tau$<br>beobachtet    | $t_1$<br>berechnet<br>für<br>$C = 1$ | $t_2$<br>berechnet<br>für<br>$C = f(t)$ |                        |
| 1   | 440,94  | 451,96   | 3,44                               | 10,47                              | 7,20                    | 7,22                                 | 7,19                                    | 0,01                   |
| 2   | 444,34  | 405,57   | 4,53                               | 10,26                              | 7,21                    | 7,25                                 | 7,20                                    | 0,01                   |
| 3   | 423,68  | 438,04   | 9,85                               | 0,60                               | 5,38                    | 5,18                                 | 5,43                                    | 0,05                   |
| 4   | 458,87  | 451,57   | 5,02                               | 9,78                               | 7,34                    | 7,36                                 | 7,33                                    | 0,01                   |
| 5   | 393,33  | 389,38   | 3,87                               | 9,58                               | 6,72                    | 6,69                                 | 6,70                                    | 0,02                   |
| 6   | 435,85  | 421,58   | 3,91                               | 9,43                               | 6,61                    | 6,61                                 | 6,61                                    | 0,00                   |
| 7   | 489,80  | 432,81   | 9,25                               | 0,34                               | 5,32                    | 5,10                                 | 5,37                                    | 0,05                   |
| 8   | 470,90  | 402,42   | 9,22                               | 0,67                               | 5,50                    | 5,30                                 | 5,54                                    | 0,04                   |
| 9   | 464,66  | 436,24   | 9,19                               | 0,59                               | 5,29                    | 5,05                                 | 5,31                                    | 0,02                   |
| 10  | 441,55  | 394,00   | 9,13                               | 1,83                               | 5,84                    | 5,71                                 | 5,86                                    | 0,02                   |
| 11  | 455,28  | 395,61   | 3,01                               | 9,07                               | 5,88                    | 5,81                                 | 5,88                                    | 0,00                   |
| 12  | 446,11  | 452,95   | 3,36                               | 9,03                               | 6,23                    | 6,19                                 | 6,24                                    | 0,01                   |
| 13  | 437,63  | 428,23   | 2,78                               | 8,96                               | 5,89                    | 5,81                                 | 5,90                                    | 0,01                   |
| 14  | 432,81  | 402,89   | 3,91                               | 8,83                               | 6,30                    | 6,26                                 | 6,29                                    | 0,01                   |
| 15  | 440,40  | 399,31   | 8,80                               | 0,92                               | 5,29                    | 5,08                                 | 5,32                                    | 0,03                   |
| 16  | 453,32  | 437,86   | 8,72                               | 1,01                               | 5,14                    | 4,96                                 | 5,19                                    | 0,05                   |
| 17  | 445,10  | 458,71   | 3,87                               | 8,69                               | 6,32                    | 6,30                                 | 6,32                                    | 0,00                   |
| 18  | 427,51  | 434,56   | 3,08                               | 8,65                               | 5,93                    | 5,87                                 | 5,94                                    | 0,01                   |
| 19  | 411,43  | 420,95   | 3,63                               | 8,64                               | 6,20                    | 6,14                                 | 6,19                                    | 0,01                   |
| 20  | 413,02  | 439,74   | 8,51                               | 0,66                               | 4,72                    | 4,49                                 | 4,76                                    | 0,04                   |

| No. | Gewicht des<br>Wassers im<br>Calorimeter in<br>Gramm | $p_1$<br>Gewicht des<br>zugezogenen<br>Wassers in<br>Gramm | $t_2$<br>Temperatur<br>zu<br>$p_2$ | $t_1$<br>Temperatur<br>zu<br>$p_1$ | Temperatur der Mischung |                                      |   | Differenz<br>$t - t_2$ |
|-----|--|--|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|---|------------------------|
|     |  |  |                                    |                                    | $t$<br>beobachtet       | $t_1$<br>berechnet<br>für<br>$C = 1$ | $t_2$<br>berechnet<br>für<br>$C = f(t)$ |                        |
| 21  | 402,28   | 410,11   | 3,62                               | 8,37                               | 6,03                    | 6,01                                 | 6,05                                    | - 0,02                 |
| 22  | 425,77   | 435,98   | 3,52                               | 8,27                               | 5,97                    | 5,90                                 | 5,97                                    | 0,00                   |
| 23  | 445,79   | 392,34   | 8,23                               | 0,63                               | 4,92                    | 4,69                                 | 4,96                                    | - 0,04                 |
| 24  | 437,39   | 406,80   | 3,36                               | 8,22                               | 5,77                    | 5,68                                 | 5,75                                    | + 0,02                 |
| 25  | 410,64   | 425,42   | 3,12                               | 8,12                               | 5,72                    | 5,65                                 | 5,73                                    | - 0,01                 |
| 26  | 368,69   | 368,01   | 8,10                               | 2,88                               | 5,58                    | 5,50                                 | 5,60                                    | - 0,02                 |
| 27  | 431,50   | 427,84   | 8,10                               | 0,62                               | 4,64                    | 4,40                                 | 4,67                                    | - 0,03                 |
| 28  | 480,00   | 438,68   | 3,34                               | 8,02                               | 5,62                    | 5,56                                 | 5,64                                    | - 0,02                 |
| 29  | 438,45   | 462,59   | 2,81                               | 8,01                               | 5,55                    | 5,46                                 | 5,56                                    | - 0,01                 |
| 30  | 423,23   | 397,89   | 7,95                               | 0,68                               | 4,73                    | 4,45                                 | 4,71                                    | + 0,02                 |
| 31  | 425,65   | 422,55   | 3,20                               | 7,88                               | 5,61                    | 5,51                                 | 5,60                                    | + 0,01                 |
| 32  | 473,48   | 382,50   | 4,92                               | 6,14                               | 6,19                    | 6,19                                 | 6,14                                    | 0,00                   |
| 33  | 448,08   | 423,66   | 7,79                               | 2,72                               | 5,47                    | 5,34                                 | 5,45                                    | + 0,02                 |
| 34  | 412,97   | 459,08   | 7,68                               | 1,03                               | 4,41                    | 4,20                                 | 4,44                                    | - 0,03                 |
| 35  | 436,62   | 452,76   | 3,76                               | 7,61                               | 5,77                    | 5,71                                 | 5,76                                    | + 0,01                 |
| 36  | 431,83   | 420,12   | 7,57                               | 1,83                               | 4,90                    | 4,76                                 | 4,90                                    | 0,00                   |
| 37  | 456,54   | 407,03   | 7,44                               | 0,55                               | 4,44                    | 4,21                                 | 4,47                                    | - 0,03                 |
| 38  | 401,64   | 455,08   | 7,20                               | 0,91                               | 4,07                    | 3,93                                 | 4,10                                    | - 0,03                 |
| 39  | 443,50   | 415,18   | 6,99                               | 0,63                               | 4,12                    | 3,98                                 | 4,16                                    | - 0,04                 |
| 40  | 440,87   | 402,99   | 6,91                               | 0,92                               | 4,30                    | 4,07                                 | 4,28                                    | + 0,02                 |
| 41  | 443,85   | 411,87   | 6,81                               | 0,74                               | 4,12                    | 3,92                                 | 4,14                                    | - 0,02                 |
| 42  | 403,11   | 426,74   | 6,74                               | 0,46                               | 3,71                    | 3,54                                 | 3,77                                    | - 0,06                 |
| 43  | 425,81   | 448,39   | 6,73                               | 1,45                               | 4,18                    | 4,04                                 | 4,20                                    | - 0,03                 |

| No. | $p_2$<br>Gewicht des<br>Wassers im<br>Calorimeter in<br>Gramm | $p_1$<br>Gewicht des<br>zugezogenen<br>Wassers in<br>Gramm | $t_2$<br>Temperatur<br>zu<br>$p_2$ | $t_1$<br>Temperatur<br>zu<br>$p_1$ | Temperatur der Mischung |   |  | Differenz<br>$\tau - \tau_2$ |
|-----|---|--|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------|---|--|------------------------------|
|     |   |  |                                    |                                    | $\tau$<br>beobachtet    | $\tau_1$<br>berechnet<br>für<br>$C = 1$ | $\tau_2$<br>berechnet<br>für<br>$C = f(t)$ |                              |
| 44  | 434,76  | 439,91   | 6,67                               | 0,72                               | 3,93                    | 3,69                                    | 3,91                                       | + 0,02                       |
| 45  | 431,23  | 411,75   | 6,64                               | 4,58                               | 5,66                    | 5,64                                    | 5,66                                       | 0,00                         |
| 46  | 453,47  | 457,65   | 6,64                               | 0,73                               | 3,87                    | 3,69                                    | 3,90                                       | - 0,03                       |
| 47  | 452,98  | 436,20   | 6,61                               | 1,42                               | 4,23                    | 4,08                                    | 4,24                                       | - 0,01                       |
| 48  | 458,20  | 397,11   | 6,51                               | 1,04                               | 4,18                    | 3,98                                    | 4,17                                       | + 0,01                       |
| 49  | 409,00  | 388,55   | 6,43                               | 2,41                               | 4,60                    | 4,48                                    | 4,58                                       | + 0,02                       |
| 50  | 428,33  | 423,07   | 6,42                               | 0,34                               | 3,60                    | 3,42                                    | 3,64                                       | - 0,04                       |
| 51  | 424,69  | 456,31   | 6,41                               | 0,54                               | 3,57                    | 3,39                                    | 3,60                                       | - 0,03                       |
| 52  | 506,87  | 452,00   | 6,37                               | 0,52                               | 3,81                    | 3,63                                    | 3,83                                       | - 0,02                       |
| 53  | 454,92  | 409,53   | 6,37                               | 0,35                               | 3,71                    | 3,54                                    | 3,75                                       | - 0,04                       |
| 54  | 442,32  | 419,58   | 6,16                               | 0,62                               | 3,62                    | 3,48                                    | 3,65                                       | - 0,03                       |
| 55  | 442,37  | 425,43   | 6,14                               | 0,40                               | 3,51                    | 3,34                                    | 3,54                                       | - 0,03                       |
| 56  | 420,66  | 447,81   | 6,13                               | 0,18                               | 3,28                    | 3,08                                    | 3,29                                       | - 0,01                       |
| 57  | 436,46  | 428,15   | 6,07                               | 2,81                               | 4,53                    | 4,46                                    | 4,53                                       | 0,00                         |
| 58  | 410,84  | 393,10   | 6,04                               | 0,59                               | 3,62                    | 3,39                                    | 3,58                                       | + 0,04                       |
| 59  | 427,41  | 437,45   | 6,03                               | 0,60                               | 3,45                    | 3,30                                    | 3,48                                       | - 0,03                       |
| 60  | 445,62  | 418,70   | 6,03                               | 0,13                               | 3,41                    | 3,19                                    | 3,40                                       | + 0,01                       |
| 61  | 414,91  | 456,20   | 5,86                               | 0,65                               | 3,34                    | 3,15                                    | 3,33                                       | + 0,01                       |
| 62  | 463,77  | 335,25   | 5,81                               | 1,11                               | 3,97                    | 3,85                                    | 3,99                                       | - 0,02                       |
| 63  | 448,37  | 445,41   | 5,74                               | 0,25                               | 3,22                    | 3,02                                    | 3,20                                       | + 0,02                       |
| 64  | 420,17  | 403,18   | 5,71                               | 0,68                               | 3,43                    | 3,26                                    | 3,43                                       | 0,00                         |
| 65  | 410,42  | 399,57   | 5,69                               | 0,64                               | 3,37                    | 3,22                                    | 3,38                                       | - 0,01                       |
| 66  | 418,59  | 384,07   | 5,64                               | 0,66                               | 3,41                    | 3,27                                    | 3,44                                       | - 0,03                       |

| No. | Gewicht des<br>$p_2$<br>Wassers im<br>Calorimeter in<br>Gramm | $p_1$<br>Gewicht des<br>zugegebenen<br>Wassers in<br>Gramm | $t_2$<br>Temperatur<br>zu<br>$p_2$ | $t_1$<br>Temperatur<br>zu<br>$p_1$ | Temperatur der Mischung |   |  | Differenz<br>$\tau - \tau_2$ |
|-----|---|--|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------|---|--|------------------------------|
|     |   |  |                                    |                                    | $\tau$<br>beobachtet    | $\tau_1$<br>berechnet<br>für<br>$C = 1$ | $\tau_2$<br>berechnet<br>für<br>$C = f(t)$ |                              |
| 67  | 413,74  | 461,41   | 5,51                               | 0,63                               | 3,11                    | 2,95                                    | 3,10                                       | + 0,01                       |
| 68  | 461,41  | 406,15   | 5,42                               | 0,58                               | 3,26                    | 3,14                                    | 3,29                                       | - 0,03                       |
| 69  | 430,21  | 440,45   | 5,40                               | 0,97                               | 3,32                    | 3,17                                    | 3,31                                       | + 0,01                       |
| 70  | 434,70  | 368,09   | 5,33                               | 0,93                               | 3,48                    | 3,33                                    | 3,46                                       | + 0,02                       |
| 71  | 404,87  | 429,83   | 5,33                               | 0,63                               | 3,05                    | 2,92                                    | 3,07                                       | - 0,02                       |
| 72  | 465,01  | 428,01   | 5,28                               | 0,37                               | 3,08                    | 2,94                                    | 3,09                                       | - 0,01                       |
| 73  | 464,01  | 374,29   | 5,25                               | 0,62                               | 3,30                    | 3,19                                    | 3,33                                       | - 0,03                       |
| 74  | 430,46  | 423,04   | 5,25                               | 0,33                               | 3,00                    | 2,83                                    | 2,98                                       | + 0,02                       |
| 75  | 417,28  | 390,68   | 5,23                               | 0,29                               | 3,05                    | 2,87                                    | 3,02                                       | + 0,03                       |
| 76  | 457,76  | 404,92   | 5,23                               | 0,56                               | 3,16                    | 3,05                                    | 3,19                                       | - 0,03                       |
| 77  | 415,42  | 411,37   | 5,07                               | 0,64                               | 3,01                    | 2,88                                    | 3,01                                       | 0,00                         |
| 78  | 448,01  | 389,61   | 5,02                               | 0,39                               | 2,99                    | 2,88                                    | 3,01                                       | - 0,02                       |
| 79  | 426,05  | 428,65   | 4,93                               | 0,25                               | 2,70                    | 2,60                                    | 2,72                                       | - 0,02                       |
| 80  | 446,95  | 419,49   | 4,93                               | 0,08                               | 2,72                    | 2,59                                    | 2,73                                       | - 0,01                       |
| 81  | 480,19  | 420,23   | 4,93                               | 0,07                               | 2,79                    | 2,67                                    | 2,81                                       | - 0,02                       |
| 82  | 437,21  | 335,00   | 4,81                               | 0,41                               | 3,08                    | 2,92                                    | 3,04                                       | + 0,04                       |
| 83  | 406,17  | 422,46   | 4,78                               | 1,09                               | 3,02                    | 2,91                                    | 3,01                                       | + 0,01                       |
| 84  | 416,58  | 428,73   | 4,71                               | 0,59                               | 2,73                    | 2,63                                    | 2,74                                       | - 0,01                       |
| 85  | 430,37  | 442,79   | 4,60                               | 0,62                               | 2,72                    | 2,59                                    | 2,70                                       | + 0,02                       |
| 86  | 415,37  | 425,07   | 4,53                               | 0,73                               | 2,74                    | 2,62                                    | 2,71                                       | + 0,03                       |
| 87  | 440,98  | 382,24   | 4,51                               | 0,37                               | 2,71                    | 2,60                                    | 2,70                                       | + 0,01                       |
| 88  | 465,49  | 449,23   | 4,48                               | 0,27                               | 2,53                    | 2,42                                    | 2,52                                       | + 0,01                       |
| 89  | 443,85  | 424,44   | 4,34                               | 0,29                               | 2,49                    | 2,37                                    | 2,47                                       | + 0,02                       |

| No. | Gewicht des<br>Wassers im<br>Calorimeter in<br>Gramm | $p_1$<br>Gewicht des<br>zugegossenen<br>Wassers in<br>Gramm | $t_2$<br>Temperatur<br>zu<br>$p_2$ | $t_1$<br>Temperatur<br>zu<br>$p_1$ | Temperatur der Mischung |   |  | Differenz<br>$\tau - \tau_2$ |
|-----|--|---|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------|---|--|------------------------------|
|     |  |   |                                    |                                    | $\tau$<br>beobachtet    | $\tau_1$<br>berechnet<br>für<br>$C = 1$ | $\tau_2$<br>berechnet<br>für<br>$C = f(t)$ |                              |
| 90  | 463,37   | 405,52  | 4,19                               | 0,07                               | 2,37                    | 2,28                                    | 2,37                                       | 0,00                         |
| 91  | 465,16   | 367,79  | 4,10                               | 0,89                               | 2,75                    | 2,69                                    | 2,76                                       | - 0,01                       |
| 92  | 421,45   | 455,93  | 4,04                               | 0,64                               | 2,38                    | 2,28                                    | 2,35                                       | + 0,03                       |
| 93  | 449,21   | 435,19  | 3,93                               | 0,52                               | 2,40                    | 2,32                                    | 2,39                                       | + 0,01                       |
| 94  | 404,29   | 390,82  | 3,90                               | 0,91                               | 2,54                    | 2,45                                    | 2,52                                       | + 0,02                       |
| 95  | 411,70   | 424,07  | 3,90                               | 1,10                               | 2,54                    | 2,49                                    | 2,54                                       | 0,00                         |
| 96  | 456,05   | 404,01  | 3,83                               | 0,60                               | 2,40                    | 2,32                                    | 2,38                                       | + 0,02                       |
| 97  | 458,72   | 450,93  | 3,75                               | 0,83                               | 2,36                    | 2,31                                    | 2,36                                       | 0,00                         |
| 98  | 527,11   | 442,55  | 3,73                               | 0,25                               | 2,23                    | 2,15                                    | 2,21                                       | + 0,02                       |
| 99  | 432,23   | 380,46  | 3,71                               | 1,28                               | 2,63                    | 2,58                                    | 2,62                                       | + 0,01                       |
| 100 | 447,04   | 435,96  | 3,67                               | 0,34                               | 2,10                    | 2,03                                    | 2,09                                       | + 0,01                       |
| 101 | 456,19   | 434,72  | 3,57                               | 0,65                               | 2,19                    | 2,15                                    | 2,20                                       | - 0,01                       |
| 102 | 461,58   | 259,27  | 3,43                               | 0,91                               | 2,57                    | 2,53                                    | 2,57                                       | 0,00                         |
| 103 | 423,30   | 421,29  | 3,38                               | 0,65                               | 2,08                    | 2,03                                    | 2,07                                       | + 0,01                       |
| 104 | 508,09   | 420,37  | 3,35                               | 0,52                               | 2,10                    | 2,07                                    | 2,11                                       | - 0,01                       |
| 105 | 475,89   | 441,51  | 3,30                               | 0,15                               | 1,86                    | 1,79                                    | 1,83                                       | + 0,03                       |
| 106 | 441,66   | 431,84  | 3,25                               | 0,15                               | 1,75                    | 1,73                                    | 1,76                                       | - 0,01                       |
| 107 | 430,96   | 363,10  | 3,21                               | 0,72                               | 2,10                    | 2,08                                    | 2,11                                       | - 0,01                       |
| 108 | 433,53   | 420,55  | 3,15                               | 0,35                               | 1,81                    | 1,78                                    | 1,81                                       | 0,01                         |
| 109 | 421,04   | 422,92  | 3,14                               | 0,51                               | 1,87                    | 1,83                                    | 1,86                                       | + 0,01                       |
| 110 | 432,80   | 399,57  | 3,01                               | 0,77                               | 1,98                    | 1,94                                    | 1,97                                       | + 0,01                       |
| 111 | 487,94   | 406,72  | 0,44                               | 2,87                               | 1,55                    | 1,54                                    | 1,56                                       | - 0,01                       |
| 112 | 451,74   | 359,14  | 2,83                               | 0,53                               | 1,85                    | 1,82                                    | 1,84                                       | + 0,01                       |

Die mit  $\tau_1$  überschriebene Spalte giebt die Temperatur an, welche die Mischung gezeigt haben müßte, wenn die Wärmecapacität des Wassers constant gleich 1 wäre. Ein Vergleich von  $\tau$  mit  $\tau_1$  zeigt die Unrichtigkeit dieser Annahme.

Es handelt sich nun darum, aus den Versuchsergebnissen die Wärmecapacität des Wassers und die in demselben vorhandene Wärmemenge bei jeder Temperaturmenge innerhalb der Grenzen der Versuche zu berechnen. Dazu wurde folgender Weg eingeschlagen.

Ist die Wärmecapacität  $C$  des Wassers veränderlich, so wird die in der Masseneinheit Wasser von der Temperatur  $t$  vorhandene Wärmemenge  $Q$ , ausgedrückt durch

$$Q = \int_0^t C dt \quad . . . . . 1).$$

Durch Differentiation erhalten wir daraus

$$\frac{dQ}{dt} = C \quad . . . . . 2).$$

Diese beiden Gleichungen geben uns den Zusammenhang zwischen  $Q$  und  $C$  und würden, wenn eins von beiden bekannt wäre, sofort das andere ergeben.

Da nun aber weder  $Q$  noch  $C$  sich auf directem Wege aus den Versuchen berechnen lassen, so mußte irgend eine Function als Ausdruck dafür angenommen werden.

Eine veränderliche Wärmecapacität des Wassers läßt sich jedenfalls als Function der Temperatur darstellen. Die Annahme

$$\frac{dQ}{dt} = C = 1 + 2\alpha t + 3\beta t^2 + 4\gamma t^3 + 5\delta t^4 \quad . \quad 3)$$

wird daher zur annäherungsweisen Darstellung des  $C$  tauglich seyn.

Befinden sich in einem Calorimeter  $p_2$  Gramm Wasser von der Temperatur  $t_2$ , werden dieselben mit  $p_1$  Gramm Wasser von der Temperatur  $t_1$  vermischt, erhält dabei die Mischung die Temperatur  $\tau$  und ist der Wasserwerth des Mischgefäßes sammt Rührer und Thermometer  $= w$ , so be-

steht zwischen den vor und nach der Mischung vorhandenen Wärmemengen die Gleichung:

$$p_1 \int_0^{t_1} C dt + p_2 \int_0^{t_2} C dt + w t_2 = (p_1 + p_2) \int_0^{\tau} C dt + w \tau \quad 4)$$

Substituiren wir in Gleich. (4) für  $C$  aus Gleich. (3) und führen die Integration aus, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} \alpha [p_2 (t_2^2 - \tau^2) - p_1 (\tau^2 - t_1^2)] + \beta [p_2 (t_2^3 - \tau^3) - p_1 (\tau^3 - t_1^3)] \\ + \gamma [p_2 (t_2^4 - \tau^4) - p_1 (\tau^4 - t_1^4)] \\ + \delta [p_2 (t_2^5 - \tau^5) - p_1 (\tau^5 - t_1^5)] \\ + p_2 (t_2 - \tau) + w (t_2 - \tau) - p_1 (\tau - t_1) = 0 \quad 5) \end{aligned}$$

Diese Gleichung benutzen wir, um aus der größeren Hälfte der angeführten Versuche nach der Methode der kleinsten Quadrate die Constanten  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  zu bestimmen. Diese höchst anstrengende und langwierige Rechnung ergab folgende Werthe:

$$\begin{aligned} \alpha &= -0,047761997 & \beta &= +0,017854577 \\ \gamma &= -0,001758739 & \delta &= +0,000054134 \end{aligned}$$

Es wird somit:

$$C = 1 - 0,095523994 t + 0,053563731 t^2 - 0,007034956 t^3 + 0,000270670 t^4 \dots \dots \dots 6)$$

Zur Berechnung der erforderlichen Wärmemengen, um ein Gramm Wasser von  $0^\circ$  auf  $\frac{1}{2}^\circ$ ,  $1^\circ$ ,  $1\frac{1}{2}^\circ$ ,  $2^\circ$  ....  $10^\circ$  zu erwärmen, ergibt sich durch Ausführung der Integration in Gleich. (1):

$$Q = t - 0,047761997 t^2 + 0,017854577 t^3 - 0,001758739 t^4 + 0,000054134 t^5 \dots \dots \dots 7)$$

Da zur Berechnung der Constanten  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  nur Versuche innerhalb des Temperaturintervalles  $0^\circ$  bis  $10^\circ$  verwendet wurde, so gelten natürlich auch die beiden Gleichungen 6) und 7) nur von  $t=0$  bis  $t=10$ .

Die folgende Tabelle enthält die Werthe des  $C$  von  $\frac{1}{4}$  zu  $\frac{1}{4}$  Grad und des  $Q$  von  $\frac{1}{2}$  zu  $\frac{1}{2}$  Grad.

Tabelle II.

| Temperatur | Wärmecapazität | Wärmemenge in 1 Gramm Wasser | Temperatur | Wärmecapazität | Wärmemenge in 1 Gramm Wasser | Temperatur | Wärmecapazität | Wärmemenge in 1 Gramm Wasser |
|------------|----------------|------------------------------|------------|----------------|------------------------------|------------|----------------|------------------------------|
| 0,00       | 1,0000000      | 0,0000000                    | 3,50       | 1,0608154      | 3,4449419                    | 7,00       | 1,1928436      | 7,4708372                    |
| 0,25       | 0,9793579      | —                            | 3,75       | 1,0775670      | —                            | 7,25       | 1,1898883      | —                            |
| 0,50       | 0,9647665      | 0,4901831                    | 4,00       | 1,0939781      | 3,9836931                    | 7,50       | 1,1850746      | 8,0656524                    |
| 0,75       | 0,9556044      | —                            | 4,25       | 1,1097823      | —                            | 7,75       | 1,1786416      | —                            |
| 1,00       | 0,9512754      | 0,9683880                    | 4,50       | 1,1247388      | 4,5385174                    | 8,00       | 1,1706537      | 8,6647692                    |
| 1,25       | 0,9512117      | —                            | 4,75       | 1,1386323      | —                            | 8,25       | 1,1612506      | —                            |
| 1,50       | 0,9548597      | 1,4443022                    | 5,00       | 1,1512726      | 5,1077287                    | 8,50       | 1,1505976      | 9,2353647                    |
| 1,75       | 0,9617076      | —                            | 5,25       | 1,1624949      | —                            | 8,75       | 1,1388851      | —                            |
| 2,00       | 0,9712580      | 1,9253810                    | 5,50       | 1,1721601      | 5,6888467                    | 9,00       | 1,1263922      | 9,8056156                    |
| 2,25       | 0,9830418      | —                            | 5,75       | 1,1801340      | —                            | 9,25       | 1,1131711      | —                            |
| 2,50       | 0,9966152      | 2,4170511                    | 6,00       | 1,1863882      | 6,2787546                    | 9,50       | 1,0996774      | 10,3612944                   |
| 2,75       | 1,0115596      | —                            | 6,25       | 1,1907994      | —                            | 9,75       | 1,0861403      | —                            |
| 3,00       | 1,0274821      | 2,9228712                    | 6,50       | 1,1983497      | 6,8740215                    | 10,00      | 1,0728772      | 10,9042000                   |
| 3,25       | 1,0440148      | —                            | 6,75       | 1,1940268      | —                            | 11,00      | 1,0298006      | 11,9538875                   |

[Zur deutlicheren Uebersicht enthält das Original eine graphische Darstellung der den Gleichungen für  $Q$  und  $C$  entsprechenden Curven. Zur Vergleichung wurden auch noch die einer constanten Capacität entsprechenden Wärmemengen construiert. — Um die Aufnahme dieser werthvollen Arbeit nicht noch länger zu verzögern als es bereits geschehen, mußten wir leider diese graphische Darstellung fortlassen.] [P.]

Eine etwas aufmerksame Vergleichung dieser beiden graphischen Darstellungen des  $Q$  läßt sofort erkennen, daß die Mischungstemperaturen, welche sich aus den mittelst der Gleichung (7) berechneten Wärmemengen ergeben, im allgemeinen zwar höher liegen müssen als die unter Zugrundelegung jener Wärmemengen berechneten, welche einer constanten Wärmecapacität entsprechen, daß jedoch in gewissen Fällen erstere auch unter letzteren liegen, sowie ihnen gleich seyn können. Die folgenden drei Versuche repräsentiren diese drei möglichen Fälle:

Mischungstemperaturen:

| No | $t_2$ | $t_1$ | $\tau$<br>beobachtet | $\tau_1$<br>berechnet für<br>$C=1$ | $\tau_2$<br>berechnet für<br>$C=f(t)$ | $\tau_2 - \tau_1$ |
|----|-------|-------|----------------------|------------------------------------|---------------------------------------|-------------------|
| 3  | 9,85  | 0,60  | 5,38                 | 5,18                               | 5,43                                  | + 0,25            |
| 32 | 4,92  | 7,79  | 6,14                 | 6,19                               | 6,14                                  | — 0,05            |
| 6  | 3,91  | 9,43  | 6,61                 | 6,61                               | 6,61                                  | 0,00              |

Zur Prüfung der durchgeführten Rechnungen sowohl, als um zu sehen, in wie weit die in den Versuchen vorhandenen Wärmemengen mit dem durch die Rechnung gefundenen übereinstimmen, berechneten wir nun noch die Temperaturen der Mischungen für die angestellten Versuche. Dazu wären eigentlich Gleichungen des 5. Grades zu lösen gewesen. Dem liefs sich nur dadurch ausweichen, daß wir für das Calorimeter sammt Rührer und Thermometer die beobachteten Mischungstemperaturen  $\tau$  als auch aus der Rechnung sich ergebende vorläufige annahmen. Mit Benutzung dieser Annahme, die selbst dort, wo die beobachteten und berechneten Temperaturen der Mischungen am meisten von einander abweichen, doch von zu vernachlässigendem Einflusse ist, gestaltete sich die Berechnung der Temperaturen der Mischungen sehr einfach.

Bezeichnen wir mit  $\tau_2$  die zu berechnende Temperatur der Mischung und mit  $Q_{t_1}$ ,  $Q_{t_2}$ ,  $Q_2$  die in einem Gramm der mit einander gemischten Wassermengen und der Mischung selbst vorhandenen Wärmemengen, so ergibt sich aus

$$(p_1 + p_2) Q_{\tau_2} = p_1 Q_{t_1} + p_2 Q_{t_2} + w(t_2 - \tau_2)$$

$$Q_{\tau_2} = \frac{p_1 Q_{t_1} + p_2 Q_{t_2} + w(t_2 - \tau_2)}{p_1 + p_2} \quad . \quad . \quad (8)$$

die in einem Gramm der Mischung vorhandene Wärmemenge, aus der die Tabelle II sofort die Temperatur der Mischung berechnen läßt.

Die so berechneten Temperaturen der Mischungen sind in der mit  $\tau_2$  überschriebenen Spalte der Tabelle I eingetragen. Die Differenzen  $\tau - \tau_2$  zwischen den beobachteten und den unter der Annahme der Gültigkeit der Gleichungen (6) und (7) berechneten Mischungstemperaturen sprechen entschieden sehr für die Richtigkeit der für  $C$  und  $Q$  innerhalb des Temperaturintervalles von 0 bis 10 Grad gefundenen Werthe.

#### Schlusfolgerungen.

Die mitgetheilten Resultate scheinen uns in mehrfacher Richtung von grossem Interesse, und zwar:

- 1) in theoretischer Beziehung. Das räthselhafte Verhalten des Wassers bei 4° C. hat mehrfach zur Untersuchung herausgefordert; das Nichtstattfinden eines Maximums des Brechungsvermögens für die nämliche Temperatur liefs diese Anomalie nur um so merkwürdiger erscheinen; das von andern Flüssigkeiten abweichende Verhalten in Bezug auf die Schmelzpunktsänderung durch Druck steigerte das Interesse; wir finden nun in der Abweichung der specifischen Wärme eine neue mit jener offenbar sehr nahe zusammenhängende Erscheinung, welche zur Auffindung einer Erklärung der Anomalie seinerzeit erheblich beitragen dürfte.
- 2) Vor Allem ist aber die Entdeckung der Abweichung der specifischen Wärme von grosser Wichtigkeit für alle

calorimetrischen Messungen, bei welchen meistens das Wasser als Vergleichsflüssigkeit zu dienen hat. Manche Abweichungen, z. B. die der Bestimmungen des mechanischen Aequivalentes der Wärme, mögen sich daraus erklären, daß die betreffenden Arbeiten mit Wasser von niederen und verschiedenen Temperaturen angestellt wurden, dessen Capacität man stets  $= 1$  setzte, während sie doch um ein ganzes Fünftel ihrer GröÙe abweichen kann.

- 3) Die Definition der Wärmeeinheit und indirect des mechanischen Aequivalentes der Wärme muß geändert werden. Es bieten sich hiezu mehrere Vorschläge. Einmal kann man die Definition der Wärmeeinheit gründen auf die  $= 1$  gesetzte spezifische Wärme bei  $0^{\circ}$ , oder analog mit der Bildung der Einheit der Dichte auf das Minimum der spezifischen Wärme, oder auf das Maximum derselben, oder auf die mittlere GröÙe der spezifischen Wärme zwischen 0 und 100. Der erste Vorschlag dürfte am meisten für sich haben, besonders wenn die Fortsetzung der Untersuchung ergeben sollte, daß dem bei calorimetrischen Arbeiten meist benutzten Temperaturintervall von 10 bis  $25^{\circ}$  C. eine nahe ebenso groÙe spec. Wärme entspricht, wie der Temperatur  $0^{\circ}$  C. Es dürften also vor Allem die Resultate weiterer Versuche abzuwarten seyn.

Bevor wir diese Abhandlung schließen, müssen wir darauf hinweisen, daß die erhaltenen Resultate noch nicht als definitive angesehen werden dürfen. Ursprünglich nur zu dem Zwecke unternommen, eine allfällige Abweichung zweifellos zu constatiren, entbehrt unsere Untersuchung noch jenes äußersten Grades von Genauigkeit, der bei einer so wichtigen Beziehung wünschenswerth ist. Wir beabsichtigen daher im kommenden Winter diese Messungen mit aller möglichen Sorgfalt fortzusetzen.

## VI. *Akustische Studien über die Flammen;* von E. Villari.

(Aus d. *Nuovo Cimento Ser. II. Vol. I.* 1869 Mai; vom Hrn. Verf. übersandt.)

Das Phänomen der chemischen Harmonica ist vielleicht zuerst von Higgins beobachtet worden; aber besonders in den letzten Jahren hat es die ausgezeichnetsten Experimentatoren beschäftigt, so daß man wohl behaupten darf, von dem Gegenstand eine hinreichend vollständige Vorstellung zu haben, Dank den Untersuchungen von Chladni, de la Rive, Faraday, Wheatstone, Rijke, Sondhaus, Kundt, Töpler, Leconte, Tyndall und Andern<sup>1)</sup>. Auch ich habe neuerlich über die Vibrationen der Flammen experimentirt, und will in dieser Abhandlung die Resultate meiner Untersuchungen kurz auseinander setzen.

Meine Untersuchungen hatten den Zweck, die Schall-schwingungen der Luft oder eines anderen Gases sichtbar zu machen. Da ich zu dem Ende mit einem sichtbaren Gase operiren mußte, machte ich meine Versuche an einer großen Flamme von Leuchtgas. Ich näherte derselben und zwar im Sinne ihrer größten Breite eine horizontale Stimmgabel (*corista*), die in horizontaler Ebene lebhaft schwang, und beobachtete eine große Verstärkung ihres Tons, wenn sie kaum mit dem brennenden Gase in Berührung kam (und besser in einer großen Ausdehnung).

Diese Verstärkung bewies, daß die Flamme Theil nahm an den Schwingungen der Stimmgabel, da es leicht war festzustellen, daß sie in keiner Weise abhing von den Schwingungen irgend eines festen Theils des Apparats; defungeachtet zeigte die Flamme, mit bloßem Auge betrachtet, keine sehr merkliche Veränderung, allein betrachtet durch die Schlitze einer schnell rotirenden Scheibe erwies sie sich getheilt in abwechselnd helle und dunkle Querwellen.

1) Darunter Graf Schaffgotsch nicht zu vergessen. (P.)

Ich beschränke mich hier darauf, die Methode des Beobachtens kurz anzugeben, ohne in eine Discussion über dieselbe einzutreten, da diese neuerlich von Töpler ausführlich gegeben ward <sup>1)</sup>.

Eine große Gasflamme wurde daher in 20 bis 50 Centm. Entfernung von einer, 36 Centm. im Durchmesser haltenden Pappscheibe angebracht. Diese Scheibe, welche durch ein genau gearbeitetes Räderwerk in gleichförmige Rotation versetzt worden, war mit 16 Schlitten versehen, jeder 2 bis 3<sup>mm</sup> breit, wie es die Theorie verlangt, und 7,5<sup>mm</sup> lang.

Die Einrichtung des Apparats war eine solche, daß die Flamme durch die herabgehenden und horizontalen Schlitten der rotirenden Scheibe beobachtet werden konnte. Sie war getrennt von der Scheibe durch eine Papptafel, die in der Höhe des Mittelpunktes der Scheibe einen großen horizontalen Ausschnitt hatte und vor der Flamme aufgestellt war, so daß man diese bloß durch die herabgehenden Schlitten der rotirenden Scheibe erblickte. Diese Papptafel (welche häufig durch eine große Glasplatte ersetzt war) hatte auch den Zweck, die durch die Rotation der Scheibe veranlaßten Bewegungen der Luft abzuhalten. Vermöge der bekannten Andauer der Bilder sah dann das durch die Schlitten der Scheibe betrachtende Auge eine continuirliche Flamme, obwohl die Scheibe sie in kleinen Intervallen beständig verdunkelte.

Wenn man nach diesen Vorkehrungen eine stark schwingende Stimmgabel der Flamme nähert, so erscheint diese, durch die rotirende Scheibe betrachtet, in Wellen zerfällt, wie es Fig. 2 Taf. IV. zeigt, und dasselbe geschieht, wenn man die Oeffnung des Resonanzkastens einer lebhaft schwingenden Stimmgabel von hinten nähert, in welchem letzteren Fall die Undulationen auch leicht mit bloßem Auge zu beobachten sind. Die Zerfällung der Flamme in Wellen erhält man übrigens bei den verschiedensten Stellungen der Stimmgabel, sobald sie nur hinreichend nahe ist. Fügen wir hinzu, daß dieses Phänomen sich allemal einstellt, wenn

1) Töpler, Pogg. Ann. (1866) Bd. 128, S. 108.

starke Schallwellen in der Luft vorhanden sind; so beobachtet man es sehr gut an einer Flamme, welche nahe bei der vibrirenden Glocke Savart's aufgestellt ist, und auch in einigen Metern von ihr, wenn man das Verstärkungsrohr, welches diese Glocke insgemein begleitet, gegen dieselbe richtet. Dasselbe geschieht durch die Töne, welche mittelst der Stimme usw. durch Holzstäbe, Kautschuckröhren usw. hindurchgeleitet werden, obwohl man das Phänomen regelmäßiger und leichter mit der Stimmgabel erhält, die daher speciell zu diesen Versuchen angewandt wurde.

Eine aufmerksame Untersuchung des Phänomens zeigt, daß diese abwechselnd hellen und dunklen Wellen nicht allein den ganzen leuchtenden Saum der Flamme einnehmen (Fig. 1 und 2, Taf. IV), sondern auch einen guten Theil des dunklen *o* (Fig. 1), sich bis *a* (Fig. 2) zusammenziehend.

Die somit sich erzeugenden Wellen werden bei Betrachtung durch die rotirende Scheibe nur fest bei einer gegebenen Schnelligkeit der Scheibe, bei einer gegebenen Geschwindigkeit der Schwingungen der Stimmgabel, bei deren Unbeweglichkeit und bei einem gleichförmigen Ausströmen des Gases; und da ich bei den Versuchen nicht alle diese Bedingungen zu erfüllen vermochte, so war es sehr schwierig feste Wellen zu erlangen. Dementsprechend als ich die rotirende Scheibe durch ein Fernrohr betrachtete, gelang es nach vielen Proben, den Abstand zwischen zwei, von verschiedenen schwingenden Stimmgabeln erzeugten hellen Wellen zu messen. Um diesen Zweck zu erreichen, brachte ich nahe an die Flamme die Spitzen eines federnden, mit einer Schraube versehenen Zirkels, um so diese Spitzen langsam nähern und entfernen zu können, bis sie, durch das Fernrohr gesehen, den Scheiteln zweier nächsten hellen Wellen entsprachen. Der Abstand zwischen diesen Spitzen, gemessen in Millimetern, gab dann die Länge einer Welle. Verschiedene so ausgeführte Messungen führten dann zu folgenden Resultaten, welche sicher ziemlich genährte Werthe sind.

welc  
ihren  
ihnen  
hinzu  
beln  
nich  
bewe

U  
essan  
der  
ben,  
Win  
oscil  
Sche  
und  
in d  
Flam  
wöhr  
oder  
ausge  
dunk

I  
sie  
Flam  
nicht  
E  
diese

1) Z  
we  
un  
ein  
Lä

| Tonhöhe         | Wellenlänge        |
|-----------------|--------------------|
| DO <sub>3</sub> | 1 <sup>mm</sup> ,5 |
| DO <sub>2</sub> | 3 ,0               |
| DO <sub>1</sub> | 6 ,0.              |

Aus diesen Messungen ersieht man, daß die Lichtwellen, welche die Schwingungen dreier Stimmgabeln erzeugten, in ihrer Ausdehnung wuchsen proportional der Länge der von ihnen in der Luft hervorgebrachten Wellen. Fügen wir noch hinzu, daß die Messungen bei den beiden letzten Stimmgabeln leicht und sehr genau gelingen, was bei der ersten nicht der Fall ist, weil die Wellen klein sind und etwas beweglicher und schwankender als bei den beiden letzten <sup>1)</sup>).

Ueberdies beobachtet man an dem Phänomen eine interessante Sonderbarkeit, wenn man die Stimmgabel hinter der Flamme anbringt, winkelrecht gegen die Ebene derselben, geneigt gegen den Horizont unter einem sehr kleinen Winkel von hinten nach vorne und in einer Vertikalebene oscillirend, so zwar, daß der obere Rand ihres oberen Schenkels sich in der Höhe der Ausströmung des Gases und derselben etwas nahe befindet. Wenn die Stimmgabel in dieser Stellung lebhaft vibriert und man beobachtet die Flamme durch die Scheibe, so zeigt sie, außer dem gewöhnlichen Wellenphänomen, noch zwei dunkle Zonen oder Hörnchen *cc*, welche von dem Ursprung der Flamme ausgehen und sich bis zur Gränze *bb* erstrecken, wo der dunkle Theil in die ruhige Flamme übergeht.

Diese dunklen Zonen zeigen, daß an dem Orte, wo sie sind, keine Veränderungen in der Constitution der Flamme eintreten, daß dort die Oscillationen der Stimmgabel nicht influenciren.

Bei aufmerksamer Betrachtung sieht man indeß, daß diese dunklen Zonen *bb* von den oberen scharfen Kanten

1) Zu bemerken ist, daß die erwähnten Messungen erhalten werden, wenn man die Flamme immer durch eine und dieselbe Scheibe betrachtet und diese beständig mit einerlei Geschwindigkeit rotirt. Verändert man einfach die Rotationsgeschwindigkeit, so verändern die Wellen ihre Länge.

des oberen Schenkels der vibrirenden Stimmgabel ausgehen, wodurch sie den Linien der Schallinterferenz entsprechen würden, welche bekanntlich von diesem Instrument erzeugt werden. Diese dunklen Zonen oder Hörnchen verrücken sich, sowie man die Stimmgabel um ihre Axe dreht, woraus zu schliessen ist, dafs sie wahrscheinlich den akustischen Interferenzen entsprechen und nicht den zufälligen Störungen in der Bewegung des Gases, um so mehr, als sie sich blofs zeigen, wenn die Stimmgabel schwingt.

Aus allem Vorstehenden begreift man, dafs die Flamme in der Nähe einer vibrirenden Stimmgabel Theil nimmt an dem Phänomen der Verstärkung des Tons, welches man beobachtet, wenn die Stimmgabel der Flamme genähert wird.

Das behandelte Phänomen scheint mir von Wichtigkeit zu seyn, und ich habe mir daher vorgenommen, in Kurzem eine speciellere und ausführlichere Analyse davon zu geben. Ich kann daher nicht umhin hinzuzufügen, dafs die Wellen, in welche sich die Flamme zerlegt erweist, nicht aus einer von der rotirenden Scheibe erzeugten Täuschung entspringen, sondern in Wirklichkeit und in der von mir beschriebenen Form existiren.

Um mich von ihrem wirklichen Daseyn zu überzeugen, habe ich die undulirte Flamme in einem langsam rotirenden Spiegel betrachtet und in derselben die Existenz der Wellen mit Leichtigkeit wahrgenommen. Das Phänomen gewährt den in Fig. 4 Taf. IV. abgebildeten Anblick, wenn man es in vier Spiegeln betrachtet, die aus den vier Seiten eines um eine horizontale Axe rotirenden Würfels gebildet sind, solchergestalt, dafs die successiv an den vier Spiegeln reflectirten Bilder herabgehende sind. Man erhält auf diese Weise ein langes und breites leuchtendes Band, welches vertical steht, und in transversale und gekrümmte Wellen von schönem Ansehen getheilt ist. Klar ist, dafs dieselben mehr oder weniger nahe zusammenliegen, jenachdem sie von einer mehr oder weniger hohen Stimmgabel erzeugt, und

in e  
trach  
fang  
dene  
der  
in d  
ange  
nich  
geke  
We  
verd  
reich  
nah  
in d  
We  
rela  
wod  
ihre  
erfo  
des  
beid  
so r  
verd  
The  
ents  
ihr  
das  
hole  
Luft  
eine  
eine  
den  
hiem  
häng  
Pa

in einem mehr oder weniger langsam rotirenden Spiegel betrachtet werden.

Wir kommen nun zur Erklärung des Phänomens. Anfangs schrieb ich die Existenz der Wellen einem verschiedenen Grade der Verbrennung des Gases zu, erzeugt von der größeren oder geringeren Menge der in der Flamme, in der verdichteten oder verdünnten Welle der Stimmgabel angehäuften Luft. Allein spätere Untersuchungen haben mich gezwungen, eine solche Erklärung aufzugeben, und umgekehrt nun zu glauben, daß das Phänomen in folgender Weise aufgefaßt werden könne.

Die Schwingungen der Stimmgabel erzeugen in der Luft verdichtete und verdünnte Wellen, welche, wenn sie hinreichend stark und der Ausflußöffnung des Gases hinreichend nahe sind, einen Rhythmus und gleichsam eine Pulsation in dem Ausströmen desselben hervorrufen. Eine verdünnte Welle erzeugt dicht an der Ausflußröhre des Gases ein relatives Vacuum und deshalb einen vermehrten Ausfluß, wodurch die Flamme sowohl in ihrem leuchtenden als in ihrem dunklen Theil vergrößert wird; und das Umgekehrte erfolgt durch eine verdichtete Welle, weil sie dem Ausfluß des Gases entgegenwirkt, ihn verringert. Wenn also die beiden Wellen in kleinen Intervallen aufeinander folgen, so muß die lange Flamme der verdünnten Welle durch die verdichtete Welle verkürzt werden und in ihrem oberen Theile transversal zerfallen, woraus zwei leuchtende Wellen entspringen, die eine oberhalb der anderen, und getrennt von ihr durch eine dunkle Welle. Diese Wellen werden durch das aufsteigende Gas in die Höhe geführt und sie wiederholen sich durch alle von der tönenden Stimmgabel erzeugten Luftwellen. Auf solche Weise muß die undulirte Flamme einen dunklen, kleineren Saum haben, und da sie überdies eine Reihe von Vibrationen erleidet, muß sie nothwendig den Ton verstärken, welcher sie inducirt. Man begreift hienach leicht, daß die Länge der Wellen hauptsächlich abhängen muß von der Geschwindigkeit der Ausströmung

des Gases und von der der Schwingungen der Stimmgabeln; darnach muſs, alles Uebrige gleich geſetzt, die Länge derſelben proportional ſeyn der Dauer einer Oscillation der Stimmgabel, wie genau aus den vorhin von mir angeführten Meſſungen hervorgeht. Und erwägt man, daſs die Länge einer von einer gegebenen Stimmgabel erzeugten Lichtwelle der Ausſtrömungsgeschwindigkeit des Gases entspricht, ſo folgt daraus, daſs wenn man ſolche Länge multiplicirt mit der Zeit, in welcher die Stimmgabel eine Schwingung macht, das Product die relative Ausſtrömungsgeschwindigkeit des Gases ſeyn wird. Für dieſe Geſchwindigkeit wird ſich z. B. aus den vorhin angeführten Meſſungen für den Ton  $\text{Do}_3$ , welcher 128 Doppelschwingungen in der Secunde macht <sup>1)</sup>, aus der folgenden Gleichung ergeben:

$$V = 128 \times 3^{\text{mm}} = 0^{\text{mm}},384.$$

D. h. das Gas würde mit einer Geſchwindigkeit von  $0^{\text{mm}},384$  in der Secunde ausſtrömen. Dieſs Reſultat iſt jedoch nicht anderweitig experimentell beſtätigt, weshalb ich es nur als ein wahrscheinliches hinstelle, mir vorbehaltend darauf zurückkommen und auch die Geſetze des Ausflusses der Gase zu ſtudiren.

Dieſe Erklärungsweiſe des Phänomens wird durch mannigfaltige Verſuche beſtätigt. So können dieſelben leuchtenden und dunklen Wellen erzeugt werden, wenn man die Schenkel der Stimmgabel gegen das Kautſchuckrohr, welches das Gas zuführt, ſchwingen läſt. Und auch hier hängt die Gröſſe der Wellen von dem Ton der Stimmgabel ab. Offenbar erfolgt hier eine partielle und abwechſelnde Verſchließung des Rohres durch die ſucceſſiven Compressionen, welche die Schwingungen der Stimmgabel hervorbringen; dadurch entſteht ein unregelmäßiger und periodiſcher Ausfluſs des Gases und folglich Bildung von Wellen. Daſſelbe Phänomen erhält man, wenn man das Kautſchuck-

1) In dieſer Berechnung ſind Doppelschwingungen der Stimmgabel angenommen, weil auch die Meſſungen an den Wellen der Flamme Doppelwellen entsprechen, die folglich eine Verdichtung und eine Verdünnung umfaſſen.

rohr rasch mit einem harten Körper schlägt. In diesem Fall ist leicht zu beobachten, daß im Moment der Compression des Rohrs das Gas, weil verdichtet, in größerer Menge austritt, wodurch die Flamme sich verlängert. Im Moment, da der Druck aufhört, vergrößert das Rohr seine Capacität, der Ausfluß des Gases wird sogleich verringert, folglich verkleinert sich die Flamme und trennt sich ab von ihrem oberen Theile. Hier würde offenbar die Compression des Rohrs der verdünnten Welle entsprechen, und seine Dilatation der verdichteten. Einen analogen Versuch machte ich mit einer kreisrunden Gasflamme, die von ihrem Glasrohr umgeben war; über der Mündung des letzteren liefs ich eine Stimmgabel vibriren, die mit einer Metallscheibe von gleichem Durchmesser mit dem Rohr versehen war, so daß sie die in demselben aufsteigende heisse Luft abwechselnd verdichten und verdünnen mußte. Auf diese Weise wurden auch helle und dunkle Wellen erzeugt. Derselbe Versuch mit einer Petroleumlampe, eine Moderator-Oellampe oder einer Weingeistlampe angestellt, gaben (wie vorauszusehen) zu keiner Wellenbildung Anlaß. Zuletzt sey noch gesagt, daß dieselben Wellen sich niemals erzeugen, wenigstens nicht deutlich, wenn die Ausströmungsgeschwindigkeit des Gases ein wenig vergrößert wird, weil dann leicht durch die Reibung ein intermittirendes Ausströmen verhindert wird. Und in der That war es hinreichend, die gewöhnliche Schmetterlingsflamme (*flamma ordinaria a farfalla*) mit einer langen Glasröhre zu umgeben und darin eine Aspiration zu veranlassen, um eine Wellenbildung hervorzurufen. Die Bildung jener dunklen Hörnchen, die den Interferenzlinien der Stimmgabel entsprechen, bleibt indess auf diese Weise noch unerklärt. Ueber diese Hörnchen werde ich fernere Versuche anstellen, um eine genaue Erklärung derselben zu liefern.

Schließlich sey es mir noch erlaubt, einige Worte zu sagen über einige andere Beobachtungen, die ich an dem Gasstrom einer gewöhnlichen Glasbläserlampe angestellt habe.

Bei meinem Gebläse kommt das Gas aus einer Reihe von kleinen Löchern, ringsum ein großes centrales Loch mit daran sitzenden Messingrohr, welches die Verbrennung des Gases mittelst des Luftstroms eines Blasebalgs bewirkt. Das gewöhnliche Phänomen beim Einblasen von Luft in die Flamme ist Jedermann bekannt. Es findet nämlich in diesem Fall eine vollständige Verbrennung des Gases statt, wodurch die Flamme wenig leuchtet und sehr viel Wärme entwickelt.

Sie erzeugt daher bei Verstärkung des centralen Luftstroms ein Gepfeif oder besser ein specielles Geräusch, welches mit Zunahme der Heftigkeit des Luftstromes immer mehr wächst, bis es zuletzt in einen wahren Tonsturm übergeht, der aus einer continuirlichen Reihe von Knallen oder geräuschvollen Verpuffungen entspringt. Um diese Knalle zu erhalten, muß man den Gashahn vollständig öffnen und überdiß die Luft mit größter Gewalt einblasen. Wenn man dann den tönenden Gasstrom mit bloßem Auge betrachtet, gewahrt man leicht, daß er in einer sehr großen Agitation begriffen ist; diese Agitation wächst übermäßig und es scheint, daß davon in jedem Augenblick die fernere Verbrennung bedroht werde.

Diese Agitationen und Geräusche, welche man an der central von der Luft durchströmten Flamme beobachtet, zeigen offenbar, daß in derselben mächtige Oscillationen vorhanden sind, zu deren Studium ich die Methode des rotirenden Spiegels anwandte, welchen ich mittelst der Hand mit mäßiger Geschwindigkeit bewegte. So beobachtet gewährt das Phänomen einen sehr schönen Anblick. Und wirklich, wenn die lange Flamme des Gebläses, welche von einem schwachen Luftstrom angefacht ist und dadurch ertönt, ohne aufzuhören, zum Theil leuchtend zu seyn, in einem rotirenden Spiegel betrachtet wird, so erscheint sie ganz zerfetzt und zertheilt in tausend feurige Linien, die durch ihre Form an ein vom Winde bewegtes Kornfeld erinnern. Die Enden aller dieser zertheilten Streifen sind leuchtend und getrennt, während sie an der Basis verschmolzen sind

zu einer einzigen, wenig leuchtenden Zone von blauer Farbe (*turchino*), welche die Farbe des nicht gut verbrannten Gases ist. In diesem Falle findet also keine gänzliche Zertheilung der Flamme statt, sondern es sind viele Streifen, welche, mehr oder weniger heftig oscillirend, starke Vibrationen in der Luft erzeugen.

Wenn endlich der Luftstrom so heftig ist, daß dadurch die Flamme einen discontinuirlichen Ton giebt, gleichsam in Stößen, die gesondert und deutlich aufeinander folgen, so erweist sie sich, im rotirenden Spiegel betrachtet, zusammengesetzt aus einer Reihe leuchtender Fetzen *a, a, a*, alle getheilt und gesondert von ihrem Ende bis zu ihrer Basis *b b* (Fig. 3 Taf. IV), wo sie durch ein zartes Band der blauen Flamme vereinigt sind. Und sicher ist es diese, welche das nicht verbrannte Gas entzündet und gleichsam detoniren macht, weil es mit atmosphärischer Luft gemengt ist.

Dieses Phänomen hat eine große Aehnlichkeit mit dem der chemischen Harmonika, welches in neuerer Zeit so genau von Töpler studirt worden ist <sup>1)</sup>. In der That hat er bemerkt, daß die Flammen der chemischen Harmonika sehr rasche und ausgedehnte Modificationen erleidet, welche man beobachtet, wenn man sie durch eine rotirende Scheibe betrachtet, und er ist der Meinung, daß eine solche Flamme niemals vollständig erlösche. Im Gegentheil nimmt er an, daß in den Momenten, in welchen man an der chemischen Harmonika keine Flamme mehr beobachtet, dies davon herrühre, daß sie sich entweder für einen Augenblick im Innern der Ausflusssäule des Gases verberge, oder daß sie sich auf das glühende Ende der Röhre werfe, welches hernach dazu diene, die Verbrennung des Wasserstoffgases wieder anzufachen. Bei meinen Versuchen verhinderte vielleicht der heftige Ausfluß der Luft, daß sich das verbrennende Gas im Innern der Röhre versteckte. Immerhin ist dies jedoch möglich, und ganz gewiß ist, daß sie niemals aufhörte schwach zu leuchten, und stets aufsen am Rohre. In

1) Pogg. Ann. Bd. 128 S. 126.

der chemischen Harmonica ist der Luftstrom, welcher die Explosionen und Vibrationen des Wasserstoffgases erzeugt, außerhalb desselben. Bei meinen Versuchen dagegen wirkt der Luftstrom von Innen auf die Flamme und macht sie ebenfalls detoniren und vibriren. Das Phänomen ist (in Bezug auf die chemische Harmonica) nur umgekehrt in seiner Lage. In dem von mir betrachteten Falle ist es daher leichter regulirt und direct, wodurch man es in größerem Verhältniss erhalten kann und zugleich die chemische Harmonica selbst viel schöner.

Florenz, 28 April 1870.

---

VII. *Ueber das Verhältniss der Quercontraction zur Längendilatation;*  
*von Heinr. Schneebeil<sup>1)</sup>.*

---

Eine der wichtigsten Constanten in der Elasticitätstheorie ist das Verhältniss der Quercontraction zur Längendilatation; man ist daher auch schon seit lange bemüht gewesen, dasselbe numerisch festzustellen. Wenn man nämlich einen homogen elastischen Stab in seiner Längsrichtung ausdehnt, so erleiden zugleich seine Querdimensionen eine Contraction, und zwar wird diese Quercontraction für jede Ausdehnung innerhalb der Elasticitätsgränze in einem constanten Verhältniss zu derselben stehen. Dafs wirklich eine Contraction der Querdimensionen bei einem Stabe, der einem Zug unterworfen wird, statt hat, ist wenigstens qualitativ durch directe Versuche von Cagniard-Latour und Wertheim festgestellt.

1) Die Versuche wurden auf Veranlassung des Hrn. Prof. Kundt im physikalischen Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums in Zürich ausgeführt.

Bezeichnet man mit  $l$  die Länge eines cylindrischen Stabes, der nach allen Richtungen dieselbe Elasticität besitzt, mit  $r$  seinen Radius, so ist sein Volumen

$$v = r^2 \pi l.$$

Nach der Dilatation sey seine Länge  $l (1 + \delta)$  und wenn wir mit  $\alpha$  das Verhältniß der Quercontraction zur Längendilatation bezeichnen, so ist nunmehr sein Radius  $r' = r (1 - \alpha \delta)$  und daher sein neues Volumen

$$v' = r^2 \pi l (1 + \delta) (1 - \alpha \delta)^2.$$

Da aber die Dilatationen immer innerhalb der Elasticitätsgränze liegen sollen, muß  $\delta$  eine sehr kleine Gröfse seyn, und wir dürfen daher ohne Weiteres höhere Potenzen von  $\delta$  vernachlässigen und erhalten so

$$v' = r^2 \pi l [1 + (1 - 2\alpha) \delta].$$

Durch die Dilatation ist also das Volumen geändert worden im Verhältniß von

$$1 : [1 + (1 - 2\alpha) \delta].$$

Es haben nun sowohl die Versuche Cagniard-Latour's, als auch diejenigen Wertheim's, das Resultat geliefert, dafs bei einer Dilatation eine Vermehrung des Volumens des Stabes eintrete, d. h. dafs

$$1 - 2\alpha > 0 \quad \text{oder} \quad \alpha < \frac{1}{2},$$

die beiden Gränzen, zwischen denen also  $\alpha$  schwanken kann, sind

$$0 < \alpha < \frac{1}{2}.$$

Dieses Resultat war bereits vorhanden, bevor eine eigentliche Theorie der Elasticität bestand. Nachdem dieselbe durch die klassischen Arbeiten von Poisson, Cauchy etc. geschaffen worden war, wurde auch dieser Constanten, die in die meisten Formeln der Theorie eingeht, mehr Beachtung geschenkt, und es eröffneten sich aus der Theorie neue Wege und Methoden, mit denen dieselbe numerisch bestimmt werden konnte.

Poisson<sup>1)</sup> fand durch theoretische Betrachtungen, daß das Verhältniß der Quercontraction zur Längendilatation für alle elastischen Körper ein constantes sey und daß dieselbe betrage

$$\alpha = \frac{1}{4}.$$

Dieser theoretisch gefundene Werth stimmt wirklich ausgezeichnet mit dem schon erwähnten Versuche Cagniard-Latour's, den ich hier kurz beschreiben will. Er senkte einen 2,03 Meter langen Messingdraht bis auf den Boden einer mit Wasser gefüllten Röhre und zog denselben wieder um 6<sup>mm</sup> heraus, das Wasser fiel um 5<sup>mm</sup>; hierauf befestigte er den Draht am Boden und dehnte ihn um 6<sup>mm</sup> aus, das Wasser fiel nun um 2,5<sup>mm</sup>; hieraus berechnete Poisson<sup>2)</sup> den Werth der Quercontraction zur Längendilatation zu  $\alpha = \frac{1}{4}$ . Dieser Werth blieb nun eine geraume Zeit unangefochten bestehen, bis Wertheim in einer ganzen Reihe von Abhandlungen in dieser Hinsicht wesentlich neue Gesichtspunkte aufstellte. Durch theoretische Betrachtungen findet er den Werth dieses Verhältnisses zu  $\alpha = \frac{1}{3}$ .

Die Resultate, die Wertheim aus seinen experimentellen Untersuchungen zieht, schloß sich zum größten

1) *Mémoires de l'Institut de France*, tom 8.

2) *Annales de chimie et de physique*, tome 26. — Es kann mir nicht besser gelingen, die Einwände gegen diese Bestimmung und vorzugsweise gegen die Consequenzen, die daraus gezogen worden sind, zusammenzufassen, als mit den Worten Wertheim's: »Ce procédé serait suffisamment exact, s'il ne s'agissait que de vérifier s'il y a réellement un changement de volume et dans quel sens il a lieu; mais il ne paraît pas l'être assez pour en donner une mesure précise. — En effet, le tube ayant un diamètre plus grand que le fil, les petits changements de volume qu'éprouve ce dernier se mesurent au moyen de changements de niveau plus petits encore. — Enfin il est impossible d'allonger un fil de laiton de 3 millimètres par mètre, sans que ce fil subisse des allongements permanents assez notables, tandis que la loi ne s'applique qu'aux allongements ou raccourcissements purement élastiques.« (*Ann. de chimie et de phys.*, tome 23, page 53.)

Theile den theoretischen Berechnungen an; freilich lassen sich denselben auch bedeutende Einwände entgegenhalten, die ich am geeigneten Orte anführen werde.

Wertheim benutzte zur experimentellen Bestimmung dieses Verhältnisses wesentlich zwei Methoden, nämlich, eine directe und dann noch eine indirecte.

Die directe Methode besteht darin, daß er die Volumenveränderung eines gezogenen Körpers bestimmt. Eine cylindrische Röhre, die an einem Ende eine Capillarröhre trägt, wird mit einer Flüssigkeit gefüllt und dann einem Zug unterworfen. Die Aenderung des Volumens, die die Röhre durch die Dilatation erleidet, wird an dem Capillarrohre abgelesen und daraus das obige Verhältniß bestimmt <sup>1)</sup>.

Die zweite Methode, die Wertheim zur Bestimmung dieser Constanten anwandte, besteht kurz darin, daß er das Verhältniß der Schwingungszahlen des Longitudinal- und des Torsionstones des elastischen Stabes feststellte und hieraus nach den Formeln der Elasticitätstheorie das  $\alpha$  berechnete. Da die Methode, die ich zu meinen Bestimmungen benutzt habe, auf demselben Principe beruht, habe ich diese Uebergangsrechnung dort ausgeführt. Das Verhältniß der Schwingungszahlen des Longitudinal- und des Torsionstones erhielt Wertheim mittelst des Sonometers, d. h. er paßte zwei Saiten so ab, daß sie genau denselben Ton gaben, wie die respectiven Töne des untersuchten Stabes <sup>2)</sup>.

Mit dieser letzteren Methode haben auch schon früher Chladni und Savart Bestimmungen dieser Art ausgeführt, und zwar ergibt sich nach Chladni ein wesentlich kleinerer Werth, der aber jedenfalls nur als approximativ zu betrachten ist; hingegen fand Savart ein Resultat, das sich mehr den Bestimmungen Wertheim's nähert.

Allen diesen Bestimmungen läßt sich jedoch der Einwand entgegenhalten: Die eine Hauptbedingung, auf welcher doch sämtliche Versuche beruhen, daß nämlich der untersuchte

1) *Annales de chimie et de physique*, t. 50.

2) *Annales de chimie et de physique*, t. 50 und *Mémoires de l'académie*, t. 8.

Stab ein elastisch-homogener Körper sey, ist bei allen Beobachtern entweder gar nicht oder nur theilweise erfüllt, denn ein gewöhnlicher Eisenstab, eine gezogene Messingröhre etc., erfüllen jedenfalls diese Bedingung nicht.

Ferner ist die indirecte Methode, wie sie Wertheim, Chladni und Savart benutzen, keine so präzise, als es hier gefordert werden muß, denn, wie weiter unten leicht ersichtlich, haben schon kleine Fehler in der Bestimmung des Verhältnisses der beiden Schwingungszahlen einen bedeutenden Einfluß auf den Werth des Verhältnisses der Quercontraction zur Längendilatation.

Schon früher ist auch erkannt worden, daß die Annahme einer Constanz dieses Verhältnisses für alle elastischen Körper sich wohl durch genauere Versuche nicht bestätigen, sondern daß dasselbe bei verschiedenen Materialien sich auch verschieden herausstellen werde. Schon Lamé <sup>1)</sup> spricht sich in dieser Hinsicht folgendermaßen aus: *Mais il peut se faire que le rapport  $\frac{\lambda}{\mu}$  ne soit ni égal à l'unité ni égal à 2 et qu'il varie d'un corps à un autre* <sup>2)</sup>.

Eine definitive Erledigung fand diese Frage nicht, bis Kirchhoff in seiner ausgezeichneten Abhandlung über das Gleichgewicht und die Bewegung eines unendlich dünnen Stabes (Crelle's Journ. f. Mathematik, Bd. 56) eine neue Methode begründete, die er in der Folge benutzte, das obige Verhältniß zu bestimmen.

1) Lamé, *Théorie de l'élasticité des corps solides*, p. 76.

2) Zum bessern Verständniß muß ich folgende Bemerkung beifügen: Lamé führte in seiner Elasticitätstheorie an Stelle von  $\alpha$  zwei Constanten  $\gamma$  und  $\mu$  ein, die folgendermaßen mit der Größe  $\alpha$  zusammenhängen:

$$\alpha = \frac{\frac{\lambda}{\mu}}{2\left(\frac{\lambda}{\mu} + 1\right)}.$$

Nach Poisson wäre also  $\frac{\lambda}{\mu} = 1$

und nach Wertheim  $\frac{\lambda}{\mu} = 2$ .

Die Methode, welche Hr. Kirchhoff anwandte, ist kurz folgende: Wenn ein Stab, der an einem Ende einen Querarm trägt, an einer Stelle dieses Armes belastet wird, so erleidet er eine Biegung und Torsion. Die GröÙe dieser Biegung und Torsion wird beobachtet und aus diesen beiden GröÙen, der Belastung und den Dimensionen des Stabes und des Querarmes, kann das gesuchte Verhältniß ermittelt werden.

Die Stäbe, die Hr. Kirchhoff <sup>1)</sup> einer Untersuchung unterworfen hat, sind Stäbe von federhartem Stahl von etwa 2,85<sup>mm</sup> Durchmesser und etwa 300<sup>mm</sup> Länge und annähernd kreisförmigem Querschnitt. Für die Stäbe findet er:

$$\text{No. 1} \quad \alpha = 0,293$$

$$\text{No. 2} \quad \alpha = 0,295$$

$$\text{No. 3} \quad \alpha = 0,294$$

$$\text{Im Mittel} \quad \alpha = 0,294.$$

Hr. Kirchhoff hat auch noch einen Messingstab von ungefähr denselben Dimensionen untersucht und bei diesem für das gesuchte Verhältniß gefunden

$$\alpha = 0,387.$$

Er fügt aber selbst hier bei: »Diese Zahl hat sicher nicht die Bedeutung, die ich der entsprechenden bei den Stahlstäben geglaubt habe beilegen zu dürfen, weil die Elasticität des gezogenen Messingdrahtes sicher in der Richtung der Axen eine andere ist, als in andern Richtungen.«

Einige Jahre später wurden diese Versuche mit wesentlich derselben Methode von Hrn. Okatow <sup>2)</sup> wieder aufgenommen und mit mehr Mannigfaltigkeit durchgeführt. Hr. Okatow untersuchte nicht nur Stäbe von federhartem Stahl, sondern auch von ganz gewöhnlichem und weichem ausgeglühtem Stahl; ferner variierte er auch mit dem Querschnitt, indem er nicht nur runde, sondern auch parallel-epipedische Stäbe zu seinen Versuchen benutzte. Es sey mir erlaubt, einige numerische Resultate, zu denen er gelangt, hier mitzutheilen:

1) Kirchhoff, Pogg. Ann., Bd. 108, S. 369.

2) Pogg. Ann., Bd. 119, S. 11.

## Resultate der Bestimmungen Okatow's.

| Art und Zustand des Stabes                 | Stricknadel Stäbchen | Englischer Stahl   | Hunstman'scher viereckiger Stahl |
|--|----------------------|--------------------|----------------------------------|
| Ursprünglicher, wie ihn die Fabrik liefert | $\alpha = 0,275$     | $\alpha = 0,229$   | $\alpha = 0,398$                 |
| In Oel gehärtet                            | $\alpha' = 0,294$    | $\alpha' = 0,319$  | $\alpha' = 0,398$                |
| Ausgeglüht und allmählich abgekühlt        | $\alpha'' = 0,304$   | $\alpha'' = 0,328$ | $\alpha'' = 0,398$               |

Durch diese neueren Versuche sind also die Vermuthungen, die schon früher gehegt worden sind, vollkommen bestätigt. Wir dürfen die Resultate derselben als maassgebend ansehen, denn die Methode leidet nicht an den Uebelständen der früheren Methoden, dass nämlich die Formveränderungen aus den von der Theorie gesetzten Gränzen herausgehen, wie so zahlreiche Controlexperimente beweisen; ferner genügen auch die verwendeten Substanzen jedenfalls ziemlich nahe den theoretischen Anforderungen; wir dürfen daher auch die numerischen Resultate als annähernd richtig ansehen.

Dessenungeachtet ist es doch immer von Interesse, zu prüfen, ob auch durch eine andere, ganz verschiedene Methode dasselbe erhalten werde oder nicht, da ja dadurch das Vorhandene nicht nur bestätigt, sondern auch die Grundlage, auf der diese neue Methode beruht, eine Bestätigung erhält.

Eingangs dieser Arbeit habe ich erwähnt, dass sich das Verhältniss der Quercontraction zur Längendilatation bestimmen lasse, indem man nur experimentell feststellt das Verhältniss der Schwingungszahlen des Longitudinal- und des Torsionstones des zu untersuchenden Stabes. Ich will nun hier möglichst einfach den Zusammenhang dieser beiden Werthe darthun.

Bezeichnen wir mit

$t_{11}$ ,  $t_{22}$ ,  $t_{33}$  die Normalkräfte, die per Flächeneinheit auf die Begrenzungsflächen eines Prisma's wirken und zwar resp. in der Richtung der  $u$ ,  $v$ ,  $w$  Kante:

ferner mit  $\frac{du}{dx}$ ,  $\frac{dv}{dy}$ ,  $\frac{dw}{dz}$  die Verschiebungen der Kanten in der Richtung der Axen, die durch diese Kräfte hervor gebracht werden;

mit  $\vartheta$  die Summe der Verschiebungen in der Richtung der drei Axen, also  $\vartheta = \frac{du}{dx} + \frac{vd}{dy} + \frac{dw}{dz}$ ;

$E$  den Elasticitätscoëfficienten;

$\alpha$  das Verhältniß der Quercontraction zur Längendilatation,

so haben wir für das Gleichgewicht sowohl, als für die Bewegung folgende Gleichungen <sup>1)</sup>:

$$(1) \quad \begin{cases} t_{11} = \frac{E}{1+\alpha} \left( \frac{du}{dx} + \frac{\alpha}{1-2\alpha} \vartheta \right) \\ t_{22} = \frac{E}{1+\alpha} \left( \frac{dv}{dy} + \frac{\alpha}{1-2\alpha} \vartheta \right) \\ t_{33} = \frac{E}{1+\alpha} \left( \frac{dw}{dz} + \frac{\alpha}{1-2\alpha} \vartheta \right) \end{cases}$$

Lamé findet für diesen Fall ganz dieselben Gleichungen, nur hat er an Stelle von  $\alpha$  andere Constanten,  $\lambda$  und  $\mu$  eingeführt; es lauten die entsprechenden Lamé'schen Gleichungen: <sup>2)</sup>

$$(2) \quad \begin{cases} N_1 = \lambda \vartheta + 2\mu \frac{du}{dx} \\ N_2 = \lambda \vartheta + 2\mu \frac{dv}{dy} \\ N_3 = \lambda \vartheta + 2\mu \frac{dw}{dz} \end{cases}$$

Es hält nun nicht schwer, zwischen den Constanten  $\lambda$  und  $\mu$ , wie Lamé sie braucht, und unserer Gröfse  $\alpha$  eine Relation herzuleiten.

Damit nämlich die Gleichungen (1) und (2) identisch seyen, müssen sowohl die Coëfficienten von  $\vartheta$ , als auch diejenigen der Differentialquotienten einander gleich seyn, also:

$$2\mu = \frac{E}{1+\alpha}$$

$$\lambda = \frac{E}{1+\alpha} \cdot \frac{\alpha}{1-2\alpha}$$

1) Clebsch, Theorie der Elasticität fester Körper, S. 48.

2) Lamé, *Théorie de l'élasticité des corps solides* p. 157.

Durch Division kommt:

$$\frac{2\mu}{\lambda} = \frac{1-2\alpha}{\alpha}$$

und hieraus ergibt sich:

$$(I) \quad \alpha = \frac{\frac{\lambda}{\mu}}{2\left(\frac{\lambda}{\mu} + 1\right)}$$

Dies ist nun die Relation, die zwischen den Größen  $\alpha$ ,  $\lambda$  und  $\mu$  stattfindet, und es handelt sich nun nur noch darum, das Verhältniß  $\frac{\lambda}{\mu}$  zu bestimmen.

Die Elasticitätstheorie liefert für die Schwingungszahlen des Longitudinal- und des Torsionstones von Stäben folgende Ausdrücke:

$$n_l = \frac{1}{4l} \sqrt{\frac{Eg}{d}}$$

$$n_t = \frac{1}{4l} \sqrt{\frac{\mu}{\varrho}}$$

worin bedeuten:

$n_l$  die Schwingungszahl des Grundtones der Longitudinalschwingungen eines Stabes;

$n_t$  diejenige des Torsionstones desselben schwingenden Systems;

$l$  die Länge des schwingenden Stabes;

$E$  den Elasticitätscoefficienten;

$g$  die Acceleration der Schwere;

$\mu$  die Lamé'sche Constante;

$d$  das specifische Gewicht des Stabes;

$\varrho$  die Massendichtigkeit, also:

$$\varrho = \frac{d}{g}$$

Durch Division der beiden Gleichungen erhält man:

$$\frac{n_l}{n_t} = \sqrt{\frac{E}{\mu}}$$

Nun ist aber der Elasticitätscoefficient  $E$  mittelst folgender Gleichung durch die Constanten  $\lambda$  und  $\mu$  definnirt:

$$E = \frac{3\lambda + 2\mu}{1 + \frac{\lambda}{\mu}}$$

daher:

$$\frac{n_1}{n_2} = \sqrt{\frac{3\lambda + 2\mu}{\mu + \lambda}} = k$$

und hieraus bestimmt sich nun das gesuchte Verhältniß

$$(II) \quad \frac{\lambda}{\mu} = \frac{k^2 - 2}{3 - k^2}$$

Kennt man also  $k$ , d. h. das Verhältniß der Schwingungszahlen des Longitudinal- und des Torsionstones ein und desselben Stabes, so kann man sofort die GröÙe  $\frac{\lambda}{\mu}$  nach (II) bestimmen, und dann nach (I) das gesuchte Verhältniß der Quercontraction zur Längendilatation. Der Bequemlichkeit wegen können wir noch (I) und (II) verbinden und erhalten so folgenden sehr einfachen Ausdruck für  $\alpha$ :

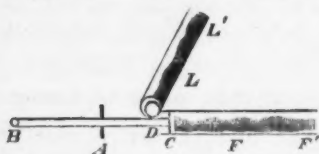
$$(III) \quad \alpha = \frac{k^2 - 2}{2}$$

Man ersieht schon aus diesem Ausdruck für die GröÙe  $\alpha$ , daß man auf diesem Wege nur durch eine wirklich genaue Methode auf gute Werthe von  $\alpha$  gelangen kann; da nämlich die experimentell zu ermittelnde GröÙe  $k$  im Quadrate vorkommt und also schon kleine Fehler in deren Bestimmung einen bedeutenden Einfluß auf das Resultat ausüben werden. Die folgenden Bestimmungen werden zeigen, in wie weit die angewandte Methode den Anforderungen genügt.

Um dieses Verhältniß  $k$  zu bestimmen, hat mir Hr. Prof. Kundt eine Methode angegeben, die auf der Benutzung der Staubfiguren hervorgebracht durch tönende Luftsäulen beruht. Bringt man einen Stab durch Reiben in kräftige Schwingungen und hält man vor denselben eine Röhre, in der sich leichtes Pulver, wie Lycopodium, befindet, so wird die Luft in derselben in Mitschwingung versetzt und es ordnet sich das Pulver in der Röhre in regelmäßige Figuren, wie sie sich in den betreffenden Abhandlungen Kundt's abgebildet finden<sup>1)</sup>. An den Knotenstellen bleibt das Pul-

1) Kundt. Pogg. Ann., Bd. 128, Taf. V, Fig. 2 und 3.

ver liegen, während es an den Stellen der Bewegung in Rippen angeordnet wird. Mißt man nun den Abstand zweier solcher Knotenstellen, so hat man direct die halbe Wellenlänge des schwingenden Systems und damit auch die Schwingungszahl desselben. Zu unseren Bestimmungen genügt die Kenntniß der Wellenlängen der beiden Töne. Auf diese Weise bestimmen wir also die Wellenlänge des Longitudinaltones des Stabes und auf ähnliche Weise auch



diejenige des Torsionstones. Befestigt man nämlich den Stab z. B. in der Mitte und klebt auf dem einen Ende eine Scheibe auf, wie schematisch in beistehender Figur aufgezeichnet ist, und tordirt nun den Stab so energisch, daß er einen kräftigen Torsionston giebt, so wird in dem vorgesezten Wellenrohre das eingestreute Pulver in ebenso regelmäßige Figuren angeordnet, wie beim Longitudinalton, und es kann nun ganz, wie bei diesem, durch Messung der Abstände der Knoten die Wellenlänge  $\lambda_t$  des Torsionstones ermittelt werden. Kennen wir aber die Wellenlängen der beiden Töne, so erhalten wir die Gröfse  $k$

$$(IV) \quad k = \frac{n_1}{n_t} = \frac{\lambda_t}{\lambda_1}.$$

Den Longitudinalton der Stahlstäbe erhielt man durch Reiben nach der Längsrichtung des Stabes an dem Ende B. Zum Reiben benutzte ich einen weichen Lederlappen, der mit Colophonium bestreut wurde, um die Adhäsion zu vergrößern. War der Stab dick, so daß er beinahe das Wellenrohr ausfüllte, so liefs man den Stab als solchen die Wellenfiguren erzeugen; war er hingegen dünner, so klebte man ein ganz dünnes Cartonblatt vor, das beinahe denselben Durchmesser hatte, wie das Wellenrohr. Die Wellenlänge des Torsionstones erhielt ich, wie schon bemerkt, indem ich gegen das Ende C hin, bei D, ein kreisförmiges Carton-

blatt  
nun  
Z  
die M  
sowo  
und  
ton d  
E  
die B  
Stabe  
Syste  
B  
auf d  
Unter  
des S  
Carto  
Siegel  
kleine  
damit  
von d  
Longi

blatt aufklebte und dieses vor der Wellenröhre, die sich nun in der Stellung  $LL'$  befindet, schwingen liefs.

Zum Schlusse dieser allgemeinen Betrachtungen über die Methode will ich noch anführen, dafs vor dem Versuche sowohl das Blatt bei  $D$  als auch bei  $C$  aufgeklebt wurde, und man so immer den Torsionston und den Longitudinalton des ganzen schwingenden Systems erhielt.

Es handelt sich nun zunächst darum, den Einflufs, den die Belastung bei  $D$  und  $C$  auf die eigentlichen Töne des Stabes ausüben, zu untersuchen, d. h. von den Tönen des Systems auf diejenigen des Stabes zurückzuschliessen.

Betrachten wir vorerst den Einflufs, den die Belastungen auf den Longitudinalton ausüben. Um einen allfälligen Unterschied des Longitudinaltones des Stabes von demjenigen des Systems ganz evident nachzuweisen, klebte ich nicht das Cartonblatt auf (das, beiläufig gesagt, sammt dem verwendeten Siegelack nie über ein halbes Gramm wog), sondern ein kleines Stück Holz von etwa 2 Gramm Gewicht, und erhielt damit die erste Reihe. Ich entfernte nun jede Belastung von dem Stabe und erhielt folgende zweite Reihe für den Longitudinalton des Stabes:

Tabelle I.

Reihe für die halbe Wellenlänge des Longitudinaltones.

|                               | II.<br>des Stabes. |             | II.<br>des Systems. |
|-------------------------------|--------------------|-------------|---------------------|
|                               | 57,6               |             | 57,4                |
|                               | 56,0               |             | 56,6                |
|                               | 58,0               |             | 57,1                |
|                               | 55,7               |             | 56,7                |
|                               | 57,7               |             | 57,0                |
|                               | 57,3               |             | 57,1                |
|                               | 57,1               |             | 57,0                |
|                               | 56,0               |             | 56,8                |
| Wahr. Werth                   | 57,00              | Wahr. Werth | 56,96.              |
| Poggendorff's Annal. Bd. CXL. |                    | 39          |                     |

Aus zwei anderen solchen Reihen erhielt man:

|           |              |           |               |
|-----------|--------------|-----------|---------------|
|           | 56,98        |           | 57,04         |
|           | 56,94        | *         | 57,06         |
| Im Mittel | <u>56,97</u> | Im Mittel | <u>57,02.</u> |

(NB. Diese Reihen erhielt man mit dem Stahlstab No I. im federharten Zustand).

Man ersieht aus diesen Reihen genügend, daß die Longitudinalwelle des Systems von derjenigen des Stabes sehr wenig abweicht, und daß die Abweichung für solche kleine Belastungen, wie wir sie anwenden, gar nicht aus der Fehlergränze der Beobachtung herausgeht.

Was nun aber den Torsionston betrifft, so fehlt uns leider für denselben dieses Controlexperiment; es ist aber jedenfalls erlaubt anzunehmen, daß durch das kleine Cartonblatt, das, wie schon bemerkt, sammt Siegelack nie über  $\frac{1}{2}$  Gramm wog, der Torsionston des Stabes nicht so geändert werde, daß die Abweichung die Fehlergränze der Einstellung überschreitet. Um aber wenigstens theilweise ein Controlexperiment zu haben, klebte man zwei solcher Cartonstücke auf einander und erhielt so folgende Reihen:

Tabelle II.

Reihe für die halbe Wellenlänge des Torsionstones bei

| I.<br>einfachem Blatt. |               | II.<br>doppeltem Blatt. |               |
|------------------------|---------------|-------------------------|---------------|
| I. Ablesung            | 106,4         | I. Ablesung             | 106,4         |
|                        | 106,7         |                         | 107,5         |
|                        | 107,5         |                         | 106,1         |
|                        | 106,8         |                         | 108,0         |
| II. Ablesung           | 105,9         | II. Ablesung            | 106,3         |
|                        | 107,8         |                         | 107,8         |
|                        | 106,3         |                         | 106,2         |
|                        | 107,4         |                         | 107,5         |
|                        | <u>106,87</u> |                         | <u>106,96</u> |

Aus zwei anderen Reihen erhielt man:

| I.                   | II.                  |
|----------------------|----------------------|
| bei einfachem Blatt. | bei doppeltem Blatt. |
| 107,12               | 107,05               |
| 107,09               | 106,90               |
| Im Mittel 107,03     | Im Mittel 106,97     |

Man ersieht aus diesen mitgetheilten Zahlen, daß der Einfluß des zweiten aufgeklebten Cartonblattes ein ganz verschwindender ist, und man ist daher berechtigt, anzunehmen, daß wenigstens annähernd der Torsionston des Systems auch als solcher des Stabes gelten kann. Ich habe in vorstehender Tabelle I. von denselben Figuren zwei Messungen angegeben, um ein Maass für die Genauigkeit der Ablesungen zu geben; man ersieht aus diesen Zahlen, daß zwei Ablesungen desselben Knoten nie ein ganzes Millimeter von einander abweichen, obschon diese Wellenlängen die grössten sind, die ich bei meinen Versuchen erhielt. Bei kleineren Wellenlängen sind die Abweichungen der Einstellungen noch geringer.

Der zweite Punkt, den ich nun noch näher zu erörtern hätte, wäre die Messung der Wellenlängen; es genüge aber, indem ich einfach angebe, daß die Messungen auf ganz dieselbe Weise vorgenommen wurden, wie sie Hr. Prof. Kundt<sup>1)</sup> in seiner ausführlichen Abhandlung beschreibt.

Ebenso geschahen auch die Berechnungen der Wellenlängen genau nach der Kundt'schen Formel:

$$x \left( \frac{n \cdot (n+1) \cdot (n+2)}{1 \cdot 2 \cdot 3} \right) = n(A_n - A_1) + (n-2)(A_{n-1} - A_1) + \dots + (n-2m)(A_{n-2m} - A_1) + \dots$$

d. h. nach folgender Regel:

Man subtrahire die gleichweit von den Enden abstehenden Ablesungen von einander, multiplicire jede dieser Differenzen mit der Anzahl der zwischen liegenden Wellen, addire alle Producte und dividire durch

$$\frac{n(n+1)(n+2)}{1 \cdot 2 \cdot 3}$$

wo  $n$  die Anzahl der gemessenen Wellen bedeutet.

1) Pogg. Ann. Bd. 135. S. 356.

Zum Schlusse der Besprechung der Methode muß ich noch erwähnen, daß ich als Wellenrohr eine Glasröhre von 33<sup>mm</sup> innerem Durchmesser benutzte, um den Einfluß derselben auf die Wellenlänge zu einem sehr geringen zu machen; denn es haben ja die Untersuchungen Kundt's und ebenso die meinigen<sup>1)</sup> vollkommen nachgewiesen, daß auf verschiedene Wellenlängen der Einfluß der Röhrenweite ein verschiedener ist. Wenn er also, wie es bei engeren Röhren der Fall ist, sehr bedeutend würde, so hätte man hier in der Bestimmung einen constanten Fehler, was nun aber durch eine solche weite Röhre, bei so kleinen Wellenlängen, vermieden ist. Wenn wir aber dennoch annehmen, daß die Wellenlänge in der Röhre vermindert würde, wenn auch nur sehr wenig, so ist noch zu bemerken, daß sich dieser jedenfalls winzige Einfluß durch die Division noch theilweise weghebt.

Ein anderer Umstand, der die Wellenlängen beeinflusst, ist die Temperatur und der hygrometrische Zustand der Luft. Es ist aber sofort einleuchtend, daß dieser Einfluß durch die Division sich vollkommen weghebt; indem ja Zähler und Nenner dadurch nur mit einem und demselben Factor versehen würde, wenn man nämlich annimmt, daß während der Zeit des Versuches weder die Temperatur, noch der Feuchtigkeitsgrad der Luft sich ändere, welche Annahme für eine so kurze Zeit jedenfalls gerechtfertigt ist. Ich habe daher bei meinen Versuchen weder Temperatur- noch Feuchtigkeitsmessungen angestellt, sondern nur die Versuche für Longitudinal- und Torsionstöne so schnell wie möglich auf einander folgen lassen.

Die Materialien, die zu den Versuchen benutzt wurden, sind Stahlstäbe in ihren verschiedenen Zuständen, da dies Material am geeignetsten für diese Bestimmungen schien. Bevor die Methode so ausgebaut war und bis ich die nöthige Fertigkeit besaß, benutzte ich nur Glasstäbe und Glasröhren; leider fehlte mir aber dann die Zeit, um nach der verbesserten Methode auch dies Material einer einge-

1) Pogg. Ann. Bd. 136. S. 269.

hen  
auch  
cont  
von  
engl  
star  
nich  
sehr  
klar  
dies  
thun  
der  
dick  
hält  
zu e  
lich  
gehe  
A  
Stäb  
Bei  
einen

D  
liefer  
her w  
und  
fortge  
je na  
wiede  
glasba  
steht,  
elastis  
weg a

henden Prüfung zu unterziehen. Ich hoffe aber, doch bald auch hierüber einige Notizen zu bringen.

Die Stahlstäbe, von denen das Verhältniß der Quervertraction zur Längendilatation bestimmt wurde, sind Stäbe von dem gewöhnlichen Stahl, wie er im Handel als runder englischer Stahl vorkommt.

Ich hatte die Absicht, mit den Dimensionen der Stäbe stark zu variiren, leider gestattet aber die Methode dieß nicht in dem Maasse, als es zu wünschen wäre. Bei den sehr dünnen Stäben hält es nämlich sehr schwer, einen klaren distincten Torsionston hervorzubringen, und wenn dieß auch noch der Fall ist, so ist jedenfalls die Vermuthung gerechtfertigt, daß durch das aufgeklebte Cartonblatt der Torsionston stark verändert werde, was eben bei dickern Stäben weniger anzunehmen; bei sehr dicken Stäben hält es hingegen schwer, den Longitudinalton so kräftig zu erhalten, daß er Wellenfiguren erzeugt, wenn man nämlich nicht mit der Länge der Stäbe in zu bedeutende Gröfse gehen will.

Am geeignetsten zu diesen Bestimmungen scheinen mir Stäbe von etwa 15<sup>mm</sup> Durchmesser und etwa 900<sup>mm</sup> Länge. Bei diesen Dimensionen gelingt es dann sehr leicht, sowohl einen guten Torsions- als auch Longitudinalton zu erhalten.

#### Stahlstab No. I.

$$l = 859^{\text{mm}}; \quad d = 14,6^{\text{mm}}.$$

Der Stab wurde in dem Zustande, wie ihn die Fabrik liefert, tüchtig ausgeglüht und dann rasch abgekühlt; nachher wurde er über einem ziemlich starken Holzfeuer erwärmt und mit Fett bestrichen. Die Erwärmung wurde so lange fortgesetzt, bis das Fett abbrannte; das Abbrennen wurde je nach den Dimensionen des Stabes zwei bis drei Mal wiederholt, so daß sich erwarten liefs, daß die äußerste glasbarte Rinde, die durch die plötzliche Abkühlung entsteht, den inneren Theilen gleich und der Stab also homogen-elastisch sey. Diesen Zustand bezeichne ich in der Folge kurz weg als »federhart«. Den so präparirten Stab untersuchte

ich nun nach der oben beschriebenen Methode und erhielt folgende Werthe für die respectiven Wellenlängen:

**Tabelle III.**

Halbe Wellenlänge für den Torsionston des Stabes No. I.

I. Ablesung 95,5

88,1

92,3

93,0

91,1

II. Ablesung 94,3

89,0

91,2

93,9

90,8

Wahrscheinl. Werth 91,75

Es ergibt nämlich die erste Ablesung .  $\lambda_1 = 91,79$

und die zweite . . . . .  $\lambda_2 = 91,70$

im Mittel also . . . . .  $\lambda_1 = 91,75$ .

Die zugehörige halbe Wellenlänge des Longitudinaltones berechnet sich aus folgender Reihe zu:

**Tabelle IV.**

Halbe Wellenlänge des Longitudinaltones des Stabes No. I.

57,5

57,4

56,9

57,1

56,2

57,6

57,2

Wahrscheinl. Werth 56,98.

Wir erhalten also für die halben Wellenlängen der beiden Töne:

$\lambda_1 = 91,75$

$\lambda_2 = 56,98$

hieraus berechnet sich  $k$  zu:

$$k = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = 1,6102$$

und daraus endlich:

$$\alpha = \frac{k^2 - 2}{2} = 0,296.$$

Aus vier anderen solcher Versuchsreihen ergeben sich folgende Werthe für das Verhältniß der Quercontraction zur Längendilatation:

|                    |                   |
|--------------------|-------------------|
| Aus Versuch No. 2: | $\alpha = 0,297$  |
| „ „ „ 3:           | $\alpha = 0,299$  |
| „ „ „ 4:           | $\alpha = 0,295$  |
| „ „ „ 5:           | $\alpha = 0,297.$ |

Im Mittel erhalten wir also für den Werth des gesuchten Verhältnisses aus fünf Versuchsreihen:

$$\alpha = 0,297.$$

Der Stab wurde nun noch einmal einer vollständigen Ausglühung unterworfen und nachher zum Erkalten in die Asche gesteckt, so daß er ganz weich wurde. Derselbe ergab nun für das Verhältniß folgende Werthe:

$$\alpha = 0,300$$

$$\alpha = 0,305$$

$$\alpha = 0,300$$

$$\text{Im Mittel } \alpha = 0,302.$$

Derselbe Stahlstab wurde hierauf noch einmal sorgfältig ausgeglüht und nach der vorhin beschriebenen Methode federhart gemacht; er lieferte alsdann folgende Resultate:

$$\alpha = 0,295$$

$$\alpha = 0,292$$

$$\alpha = 0,297$$

$$\text{Im Mittel } \alpha = 0,295.$$

Durch diesen letzten Versuch glaube ich dargethan zu haben, daß das Verhältniß der Quercontraction zur Längendilatation nach mehrmaligen Ausglühungen im federharten Zustande dennoch nur geringe oder vielleicht gar keine Veränderungen erleidet; ich habe daher in der Folge die Stäbe nur im ersten federharten Zustand untersucht.

## Stahlstab No. II.

$$l = 886^{\text{mm}}; \quad d = 20,0^{\text{mm}}.$$

Dieser Stab, der etwas größere Dimensionen hat als der Stab No. I, wurde ganz ebenso behandelt, wie ich früher angegeben habe. Hingegen wurde die erste Ausglühung zweimal wiederholt, um sicher zu seyn, daß bei diesem größeren Querschnitt der Stab so viel wie möglich homogen-elastisch werde. Er ergab im federharten Zustand untersucht folgende Werthe:

$$\alpha = 0,290$$

$$\alpha = 0,293$$

$$\alpha = 0,298$$

$$\alpha = 0,303$$

$$\text{Im Mittel } \alpha = 0,296.$$

Die erhaltenen Zahlen schwanken in ziemlich bedeutenden Gränzen. Es rührt dies daher, daß es bei einer solchen Dicke des Stabes ziemlich schwer hält, schnell einen guten Ton zu erhalten und daher oft einige Minuten verstreichen, ehe man die zugehörige Wellenlänge des zweiten Tones bestimmen kann; die in dieser Zwischenzeit mögliche Temperaturveränderung kann nun einigen Einfluß haben. Um diesen Einfluß wenigstens theilweise zu compensiren, habe ich das eine Mal zuerst die Länge der Welle des Torsionstones, das andere Mal diejenige des Longitudinaltones bestimmt.

Nach einer dritten Ausglühung und nachheriger allmählicher Abkühlung ergab der Stab im weichen Zustande folgende Werthe:

$$\alpha = 0,300$$

$$\alpha = 0,306$$

$$\alpha = 0,299$$

$$\text{Im Mittel } \alpha = 0,302.$$

## Stahlstab No. III.

$$l = 1000^{\text{mm}}; \quad d = 14,9^{\text{mm}}.$$

Den Stab No. III habe ich auch im gewöhnlichen Zustand, wie ihn die Fabrik liefert, untersucht, gelangte aber

dabei auf eine sehr groſse Abweichung. Diese Abweichung erklärt sich übrigenſ sehr leicht; vor allem aus ſind die Bedingungen der Theorie bei den Stäben im gewöhnlichen Zustand nicht erfüllt, indem ſie durchaus nicht homogen-elastisch ſind; es haben daher die Zahlen für dieſen Zustand auch wenig Bedeutung. Der Stab lieferte in dieſem Zustande folgende Werthe:

$$\alpha = 0,253$$

$$\alpha = 0,257$$

$$\alpha = 0,256$$

$$\alpha = 0,253$$

$$\text{Im Mittel } \alpha = 0,255.$$

Dieſer Werth für  $\alpha$  iſt bedeutend kleiner alſ für die anderen Zustände der Stahlſtäbe, doch kann man ſich dieſen zu kleinen Werth ſo erklären: Der Stab, wie er von der Fabrik geliefert wird, iſt mit einer glasharten Rinde überzogen und dieſe wird bei einer Dilatation eine Contraction theilweiſe verhindern; der Einfluſſ dieſer Rinde iſt ſogar bei einer einmaligen Ausglühung noch bemerklich, wie auſ folgenden Werthen hervorgeht:

$$\alpha = 0,279$$

$$\alpha = 0,278$$

$$\alpha = 0,282$$

$$\text{Im Mittel } \alpha = 0,280.$$

Hingegen iſt der Einfluſſ der Rinde ganz beſeitigt durch eine zweimalige Ausglühung, wie eſ auſ den Werthen, die der Stab im federharten Zustand liefert, hervorgeht:

$$\alpha = 0,297$$

$$\alpha = 0,295$$

$$\alpha = 0,296$$

$$\alpha = 0,293$$

$$\alpha = 0,298$$

$$\text{Im Mittel } \alpha = 0,296.$$

Leider konnte ich dieſen Stab nicht noch einmal im Zustand behandeln, indem derſelbe beim Erwärmen durch Unvoriſtigkeiſ entzwei gebrannt wurde.

Neben diesen drei Stahlstäben in ihren verschiedenen Zuständen untersuchte ich noch einige einzelne Stäbe in irgend einem der beiden Zustände. Von diesen will ich nur noch einen einzigen anführen, da er in seiner Länge etwas von den schon untersuchten abweicht. Es ist dieß ein Stahlstab mit folgenden Dimensionen:

$$l = 640^{\text{mm}}; \quad d = 17,6^{\text{mm}}.$$

Er lieferte im weichen Zustande die folgenden Werthe für das Verhältniß der Quercontraction zur Längendilatation

$$\alpha = 0,305$$

$$\alpha = 0,310$$

$$\alpha = 0,304$$

$$\text{Im Mittel} \quad \alpha = 0,306.$$

Es wurde endlich noch ein Stahlstab untersucht, aber eigentlich mehr dazu, eine andere principielle Frage zu lösen, als einen numerischen Werth für das Verhältniß der Quercontraction zur Längendilatation zu erhalten. Es ist dieß ein Stab, wie er von der Fabrik geliefert wird; er war aber durch Abdrehen und Schleifen von seiner harten Kruste befreit und lieferte, nach der gewöhnlichen Methode untersucht, folgende Zahlen:

Stahlstab No. V.

$$l = 980^{\text{mm}}; \quad d = 17,7^{\text{mm}}.$$

$$\alpha = 0,293$$

$$\alpha = 0,295$$

$$\alpha = 0,290$$

$$\alpha = 0,288$$

$$\text{Im Mittel} \quad \alpha = 0,292.$$

Diese Zahl wurde also erhalten, indem man den Stab in der Mitte befestigte und so in zwei Abtheilungen schwingen ließ. Da der Stab zu solchen Schwingungen ganz außerordentlich geeignet schien, versuchte ich nun den Longitudinal- und Torsionston noch zu erhalten, indem ich denselben in vier Abtheilungen schwingen ließ.

Der Stab wurde im ersten Viertel seiner Länge eingeklemmt, und auf diese Weise wieder die Wellenlänge des

Longitudinal- und Torsionstones festgestellt; man mußte so die Octave der frühern Töne erhalten. Es gelang mir wirklich, auf diese Weise ganz gute Wellen zu erzeugen, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

Tabelle V.

Halbe Wellenlänge für den II. Ton des Stahlstabes No. V.

| $\lambda_2$                     | $\lambda_1$  |
|---------------------------------|--------------|
| 50,8                            | 32,2         |
| 53,7                            | 31,4         |
| 52,5                            | 32,3         |
| 52,8                            | 32,6         |
| 52,0                            | 32,6         |
| 51,0                            | 32,1         |
| 51,8                            | 32,5         |
| 51,5                            | 32,6         |
| Wahrscheinl. Werth <u>52,10</u> | 32,1         |
|                                 | 31,9         |
|                                 | 32,7         |
| Wahrscheinl. Werth              | <u>32,30</u> |

Hieraus ergibt sich:

$$k = 1,6130,$$

und daraus endlich:

$$\alpha = 0,301.$$

Zwei andere solche Reihen ergaben:

$$\alpha = 0,293$$

$$\alpha = 0,295$$

$$\text{Im Mittel } \alpha = 0,296.$$

Die gefundenen Resultate für den Grundton und die Octave stimmen ziemlich gut mit einander überein: es ist daher der Schluss gerechtfertigt, daß es bei diesen Bestimmungen ganz gleichgültig ist, welchen Ton des Stabes man für die Versuche benutzte. Es ist dies jedenfalls von Bedeutung für das Experiment, indem man, da die Wellenröhre immer von einer bequemen Länge gewählt werden wird, bei längeren Stäben oft nur wenige Wellen in derselben erhält. Da man nun bei der Messung der Wellen-

längen, um gute Resultate zu erhalten, stets die beiden äußersten Wellen nicht mit in Berücksichtigung ziehen darf, so erhalte man zur schließlichen Berechnung nur eine sehr kleine Anzahl von bestimmenden Stücken.

Die numerischen Resultate meiner Beobachtungen stelle ich in folgender Tabelle zusammen:

Tabelle VI.

Zusammenstellung der Resultate.

| No.  | Dimensionen d. Stabes |         | Zustand des Stabes                                     |                      |
|------|-----------------------|---------|--|----------------------|
|      | Länge                 | Durchm. | Federhart  | Weich                |
| I.   | 859mm                 | 14,6mm  | $\alpha_1' = \begin{cases} 0,297 \\ 0,295 \end{cases}$ | $\alpha_1'' = 0,302$ |
| II.  | 886                   | 20,0    | $\alpha_2' = 0,296$                                    | $\alpha_2'' = 0,302$ |
| III. | 1000                  | 14,9    | $\alpha_3' = 0,296$                                    | —                    |
| IV.  | 640                   | 17,6    | —  | $\alpha_4'' = 0,306$ |

Im Mittel  $\alpha' = 0,296$   $\alpha'' = 0,303$   
 $\alpha'' - \alpha' = 0,007.$

Die erhaltenen Zahlen stimmen sehr gut mit den von den Hh. Kirchhoff und Okatow gefundenen Zahlen für Stricknadelstäbchen, hingegen sind sie wesentlich kleiner als die Zahlen, die Hr. Okatow für den englischen runden Stahl angiebt. Was hingegen den Unterschied zwischen den Zuständen des Stahles anbetrifft, so tritt ganz evident hervor, daß für den federharten Zustand die Zahlen etwas kleiner sind, als für den weichen Zustand; hierin stimmen die Resultate wenigstens qualitativ mit denjenigen Okatow's. Ein wesentlicher Unterschied der Werthe des Verhältnisses der Quercontraction zur Längendilatation ist bei den hier untersuchten Stäben bei verschiedenen Dimensionen nicht ersichtlich; Hr. Okatow findet ebenfalls so kleine Differenzen für die verschiedenen Dimensionen, daß sie bei meinen Beobachtungen vollständig in die Fehlergränze fallen würden.

Es ist immerhin sehr bemerkenswerth, daß so viel größere Dimensionen der Stäbe, wie die hier benutzten gegenüber denjenigen Kirchhoff's und Okatow's sind,

doch noch annähernd dieselben Resultate liefern, und zwar auf eine ganz verschiedene Methode.

Die hier beschriebene Methode ist überhaupt zu Messungen in dieser Hinsicht sehr geeignet und liefert bei einiger Uebung so genaue Resultate, wie man kaum vermuthet.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit lassen sich kurz in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1) Das Verhältniß der Quercontraction zur Längendilatation ist bei Stahlstäben im federharten und weichen Zustand in den Gränzen der Beobachtungsfehler unabhängig von den Dimensionen der Stäbe; wenigstens bei den hier untersuchten Dimensionen.

2) Der Werth von  $\alpha$  ist für weichen Stahl etwas größer, als für federharten.

3) Es ist ohne Einfluß auf das Verhältniß der Quercontraction zur Längendilatation, ob man den ersten oder zweiten Ton des Stabes zu dessen Bestimmung benutzt.

### VIII. *Ueber die Compensation eines optischen Gangunterschiedes; von J. L. Sirks.*

**H**at von zwei nachher interferirenden Lichtstrahlen durch irgendwelche Ursache der eine gegen den andern eine Verzögerung erlitten, so ist es bekanntlich im Allgemeinen möglich diese Verzögerung auf verschiedene Wege zu compensiren; es geschieht dann die Interferenz als ob weder die eine noch die andere verzögernde Wirkung stattgefunden hätte. Es sind hierbei hauptsächlich zwei Fälle zu unterscheiden: 1) der voraneilende Strahl wird als Ganzes durch ein beliebiges Medium auf seinem Wege verzögert, es sey nun ohne Bezug auf Polarisation, wie bei den verschiedenen Compensatoren des Jamin'schen Interferenz-Apparats, oder im polarisirten Lichte, wie wenn im Polarisations-

Apparate zwei Krystalle antagonistisch zusammengestellt worden, und beim Saccharimeter; 2) es werden beide Lichtbündel jedes für sich abermals in zwei verschiedene Bündel (oder Schwingungen) zerlegt, damit von den vier resultirenden Bündeln zwei zur Interferenz gelangen, die zwei übrigen aber unabhängig ihren Weg verfolgen, oder doch weiter nicht in Betracht gezogen werden; dieß ist z. B. der Fall, wenn man, die Hälfte der Pupille mit einem passenden Glimmerblättchen verdeckend, nach zwei Glastafeln hinblickt, zwischen denen Newton'schen Ringe oder Franzen höherer Ordnung erzeugt worden, und bei anderen verwandten Erscheinungen.

So lange man bei diesen Versuchen einfarbiges Licht anwendet, ist die Deutung der Erscheinungen sehr einfach: es soll, damit die Compensation eine vollkommene sey, die Verzögerung  $V$  für die beiden interferirenden Strahlen eine gleiche seyn, insofern dieses  $V$  in Wellenlängen ausgedrückt einen Bruchtheil einer  $\lambda$  ausmacht; die Zahl der ganzen Wellenlängen hat auf die Erscheinung gar keinen Einfluss.

Sobald aber weißes Licht (im Folgenden auch wohl das Licht einer guten Gasflamme) angewandt wird, ist das Sachverhältniß weniger klar: man sieht einerseits, daß z. B. eine Kalkspathplatte senkrecht zur Axe, zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen mit einer Gypsplatte combinirt, in zwei einander gegenüberstehenden Quadranten farbige Viertelkreise zeigt, mit schwarzer centraler Franse, wobei der Gangunterschied in der Kalkspathplatte in der Richtung dieser Kreise scheinbar vollkommen gleich und entgegengesetzt ist demjenigen, den die Gypsplatte an und für sich erzeugt. Andererseits scheint die Beobachtung zu ergeben, daß es unmöglich sey, die Rotation gewisser Flüssigkeiten mittelst einer Quarzplatte zu neutralisiren. Es möchte wohl hin und wieder die Meinung plausibel erscheinen, es liefere eine schwarze (oder weiße) Interferenzfranse den Beweis, daß die zwei entgegengesetzten Gangunterschiede einander vollkommen gleich seyen, wo nicht für das ganze Spectrum, doch wenigstens für irgend eine Farbe im centralen Theile

des  
läng  
ben  
dafs  
vers  
wär  
unse  
Stru  
den  
seyn  
eine  
Zwe  
dafs  
dere  
nam  
Z  
chen  
Gyp  
tem  
3,0m  
Azim  
linie  
unter  
O-A  
weiß  
sobal  
platt  
nicht  
brau  
eine  
Gyps  
comp  
Dick  
Coëf  
man  
E  
dieß

des Spectrums, etwa für die sogenannte „mittlere Wellenlänge des weissen Lichtes“; es sey andererseits das Ausbleiben der achromatischen Compensation dahin zu deuten, daß die Dispersion in den beiden contrastirenden Medien verschiedene Gesetze befolge. Eine solche Meinung aber wäre grundfalsch. Erstens kann beim jetzigen Standpunkt unserer Kenntniss von der Beziehung zwischen Molecular-Structur und Brechung kaum die Rede seyn von verschiedenen Gesetzen: das Gesetz mag wohl überall ein gleiches seyn; die Verschiedenheit der Constanten kann immerhin einen grossen Einfluß auf die Art der Dispersion ausüben. Zweitens nimmt man bei genauer Prüfung alsbald gewahr, daß eine achromatische Compensation auch unter ganz anderen Umständen auftreten kann, als unter dem oben genannten.

Zuerst untersuche ich den Fall, daß eine doppelt brechende Krystallplatte im Polarisations Apparate mit einer Gypsplatte combinirt werde und zwar immer bei gekreuztem Zerleger und Polarisator. Eine Boraxplatte von beinahe 3,0<sup>mm</sup> Dicke, senkrecht zur Mittellinie geschnitten, giebt im Azimuth von 45° beim Natriumlichte zwischen der Mittellinie und einer optischen Axe 15 helle Curven; der Gangunterschied  $V'$  beträgt also in der Mitte zwischen den O-Axen genau  $15,0 \lambda_D$ . Es wird nun an dieser Stelle im weissen Licht eine Compensations-Lemniscate hervorgerufen, sobald mit der Boraxplatte in gekreuzter Lage eine Gypsplatte combinirt wird, die für sich einen Gangunterschied  $V$  nicht von 15, sondern von  $10,0 \lambda_D$  erzeugt; desgleichen braucht man zur Compensation einer Boraxplatte von  $29 \lambda_D$  eine Gypsplatte von  $19,5 \lambda_D$ . Kurz, hat man mittels eines Gypskeils oder einer Reihe von Gypsplatten die Dicke des compensirenden Gypses ermittelt, so muß der für diese Dicke im Gypse gültige Gangunterschied  $V_D$  mit einem Coëfficient  $K =$  ungefähr 1,50 multiplicirt werden, damit man das  $V'_D$  der dadurch compensirten Boraxplatte erhalte.

Es kann aber  $K$  unter Umständen selbst negativ werden; dieß ist z. B. der Fall beim kohlelsauren Bleioxyd. Eine

Platte von etwa  $2\frac{1}{2}''$ , ebenfalls senkrecht zur Mittellinie, gab in dieser Richtung  $V = 7,5 \lambda_D$ ; zur möglichst vollständigen, jedoch nicht vollkommenen Compensation war eine Gypsplatte erforderlich von  $V = 2,5 \lambda_D$ ; diese mußte aber mit dem kohlelsauren Bleioxyd nicht so combinirt werden, daß die in diesem beschleunigte Schwingung des gelben Strahls nunmehr verzögert wurde, sondern in einem um  $90^\circ$  davon verschiedenen Azimuth, so daß die Compensation hier stattfindet bei Addition der beiden  $V$ , oder auch das  $V$  des Gypses mußte negativ genommen werden.  $K = \frac{V}{V'}$  ist hier mithin  $= -3,0$ . Andere Krystalle, alle in der obenbesagten Richtung geschnitten, ergaben in der Richtung der Mittellinie für  $K$  folgende Werthe: schwefelsaure Magnesia  $+1,03$ ; schwefelsaures Zink  $+1,06$ ; Arragonit  $+0,86$ ; Salpeter  $+0,45$ ; ein Topas ergab  $+1,26$ ; eine dünne zweiaxige Glimmerplatte  $+1,2$ .

Die, wie ich glaube, richtige Deutung dieser und verwandter Erscheinungen ergab sich bald nachdem die Gangunterschiede der betreffenden Krystalle auch für andere Strahlen als für  $D$  bestimmt wurden. Die Krystallplatten wurden im Azimuth  $45^\circ$  in gehöriger Stellung am Ocularende eines ziemlich starken Spectroskops befestigt, und zwar gerade an der Stelle des Ramsden'schen Kreises: selbst sehr kleine Krystalle leisten bei dieser Stellung das Erforderliche. Das Licht war bei der Brechung an den vier Prismenflächen meistens genügend polarisirt; sonst wurde vor der Collimatorspalte ein Nicol'sches Prisma aufgestellt.

Endlich diente als Zerleger eine Turmalinplatte, oder, bei Beobachtungen in den rothen und violetten Theilen des Spectrums, eine sehr kleine Säule von dünnen Glasplättchen, möglichst eng an den Krystall angeschlossen. So sieht man in jedem Theile des Spectrums, das an einem die Richtung der Mittellinie bezeichnenden Fadenkreuze im Ocular vorbeigeführt wird, die Lemniscaten ganz scharf schwarz auf farbigem Grunde, und man kann für jede Fraunhofer'sche Linie den Gangunterschied bis auf  $0,1 \lambda$

genau  
hat m  
ren E  
rück  
ist, si  
Licht  
here  
gedeh  
Anbli  
bener  
den I  
das S  
Brenn  
die g  
sorbir  
Seiten

A  
mit f  
durch  
es ein  
versch  
schaff  
auf d  
parate  
im Na  
das V  
Keiles  
tet al  
auf 0  
dem v

De  
Temp  
ringer  
744, w  
tracht  
brauch  
wiede

Pogg

genau abschätzen. Ist der Axen-Winkel nicht groß, so hat man beständig beide Pole im Gesicht; beim kohlen-sauren Bleioxyd sieht man sie im blauen Lichte einander näher rücken, bis sie (bei  $15^{\circ}$  C.) an der Stelle, wo  $\lambda = 0,000413^{\text{mm}}$  ist, sich begegnen, und, wie bekannt, weiterhin im violetten Lichte wieder aus einander gehen, in einer gegen die frühere rechtwinkligen Ebene. Gebraucht man ein nicht sehr gedehntes Spectrum, so kann man hier den sonderbaren Anblick einer scheinbar dreiaxigen Platte mit sehr verschobenen isochromatischen Curven haben. Die Partien bei den Linien *A* und *H* lassen sich sehr gut beobachten, wenn das Sonnenlicht mittelst einer Sammellinse von etwa  $300^{\text{mm}}$  Brennweite auf die Collimatorspalte concentrirt wird und die gelben und grünen Strahlen durch ein blaues Glas absorbirt werden; außerdem darf kein fremdes Licht von den Seiten her in das Auge eindringen.

An erster Stelle theile ich die Resultate der Beobachtung mit für den *Gyps*, der sich als allgemeiner Compensator durch seine vorzügliche Spaltbarkeit sehr empfiehlt, so daß es ein leichtes ist, sich eine ganze Reihe solcher Platten von verschiedener Dicke nebst einer keilförmigen Platte zu verschaffen; letztere wird am besten so graduirt, daß man sie auf den horizontalen Spiegel des Nörreberg'schen Apparates legt und auf dem Keile die Stellen merkt, wo hier im Natriumlichte die schwarzen Streifen erscheinen, wo also das *V* genau ganze oder halbe  $\lambda_D$  erreicht; mittelst dieses Keiles bestimmt man erst die dünneren Platten und schreitet allmählig zu den dickeren fort. Will man aber  $V_D$  bis auf  $0,1 \lambda$  genau kennen, so ist nothwendig immer außer dem weißen Lichte auch eine Natriumflamme zu verwenden.

Der einzige Uebelstand beim Gypse ist der Einfluß der Temperatur: bei der gewöhnlichen Zimmertemperatur verringert sich *V* für jeden Grad C. Zunahme um ungefähr  $\frac{1}{74}$ , was also bei einigermassen dicken Platten schon in Betracht gezogen werden muß. Die dickste der von mir gebrauchten Platten, von  $7,98^{\text{mm}}$  Dicke, gab für  $15^{\circ}$  C. bei wiederholten Messungen:

| Fraunhofer'sche Linie |                              | $V$             | $n' - n'''$ | Aeq. Reihe<br>$y_N = \frac{V_N}{V_D}$ |
|-----------------------|------------------------------|-----------------|-------------|---------------------------------------|
| <i>A</i>              | $\lambda = 0,000\ 7609^{mm}$ | 94,25 $\lambda$ | 0,00 899    | $y_A = 0,754$                         |
| <i>B</i>              | 6874                         | 105,5           | 909         | $y_B = 0,844$                         |
| <i>C</i>              | 6565                         | 111,0           | 913         | 0,888                                 |
| <i>D</i>              | 5895                         | 125,0           | 923         | 1,000                                 |
| <i>b</i>              | 5186                         | 143,7           | 934         | 1,150                                 |
| <i>F</i>              | 4864                         | 154,2           | 940         | 1,234                                 |
| 37 V. d. Willigen     | 4386                         | 172,8           | 950         | 1,382                                 |
| <i>H<sub>1</sub></i>  | 3971                         | 193,0           | 961         | $y_{H_1} = 1,544$                     |

Die  $\lambda$  sind in Millimetern nach Van der Willigen; in der dritten Spalte sind die  $n' - n'''$  angegeben, wie sie sich aus der bekannten Dicke  $\lambda$  und  $V$  berechnen mittelst  $n' - n''' = \frac{V \cdot \lambda}{\text{Dicke}}$ ; in der vierten eine Reihe Zahlen  $y_N = \frac{V_N}{V_D}$ , die ich die Aequivalentzahlen nennen möchte, indem sie angeben, wie viel  $\lambda$  der Gangunterschied für eine beliebige Lichtart beträgt bei einer solchen Dicke des Krystalls, daß  $V_D = 1 \lambda$  sey; es läßt sich dann weiter für jeden Krystall und überhaupt für alle Fälle, wo es sich um Gangunterschiede handelt, eine derartige Reihe bilden.

Am bequemsten läßt sich nun das fragliche Gesetz der Compensation am *Bittersalze* erörtern. Eine Platte von  $3,24^{mm}$  senkrecht zur Mittellinie zeigte im Spectroskope folgende Gangunterschiede:

$$V' = \begin{matrix} B & C & D & b & F & 37 & H_1 \\ 25,9 & 27,2 & 30,5 & 34,9 & 37,4 & 41,8 & 46,5 \end{matrix}$$

Hieraus ergibt sich die Reihe der Aequivalente:

$$y' = 0,849\ 0,892\ 1,000\ 1,144\ 1,226\ 1,371\ 1,525.$$

Genaue Compensation gab eine mit ihr gekreuzte Gypsplatte von  $29,5 \lambda_D$ , für welche sich aus der oben gegebenen Aequivalent-Reihe berechnet:

$$V = 24,9\ 26,2\ 29,5\ 33,9\ 36,4\ 40,8\ 45,5$$

und es blieb nach dem Durchgange des Lichts durch beide Platten für das ganze Spectrum ein Gangunterschied  $V' - V = 1\lambda$  genau; und man sah im Polariskope die centrale Stelle ganz schwarz, während sich nach beiden Seiten hin farbige Lemniscaten zeigten.

Ein Gyps von  $30,5\lambda$ , also für gelbes Licht der Bittersalzplatte genau gleich, hätte gegeben

$$V = 25,7 \quad 27,1 \quad 30,5 \quad 35,1 \quad 37,6 \quad 42,1 \quad 47,1,$$

und es blieben dann bei Kreuzung die Gangunterschiede

$$V_1 - V = +0,2 \quad +0,1 \quad 0,0 \quad -0,2 \quad -0,2 \quad -0,3 \quad -0,6,$$

so daß man im Polarisator nicht Schwarz erhielt, sondern die dunkle Farbe, die sich bei reflectirten Newton'schen Ringen zeigt an der Stelle, wo der doppelte Abstand der Platten  $0,00059\text{mm}$  beträgt. Die Compensation wäre dann also in der Richtung der Mittellinie nicht vollkommen, sondern zeigte sich in einer weiter von den Polen entfernten Lemniscate. Die Relation  $\frac{V'_d}{V_d}$  aber, d. h.  $\frac{30,5}{29,5}$  ergibt den Coefficienten  $K = 1,034$ .

Für dünnere Bittersalzplatten wird nun bei gehöriger Compensation das restirende  $V' - V$  immer kleiner als  $1\lambda$ : bei diesen ist es also nicht möglich den centralen Theil der Figur vollkommen schwarz zu erhalten; so lange jedoch  $V'_d$  nicht zu viel von  $30,5$  verschieden ist, z. B. bis  $26$ , bleibt dieß wenigstens annähernd der Fall, und andererseits für etwas dickere Platten etwa bis  $35\lambda$ . Alle Platten also, für welche  $V'_d$   $26$  bis  $35\lambda$  beträgt, können genügend neutralisirt werden mittelst Gypsplatten von  $25$  bis  $34\lambda_d$ .

Bei einer Dicke von  $1,62$ , also der Hälfte der vorigen, wird

$$V' = 12,9 \quad 13,6 \quad 15,2 \quad 17,4 \quad 18,7 \quad 20,9 \quad 23,2$$

$$V = 12,4 \quad 13,1 \quad 14,7 \quad 16,9 \quad 18,2 \quad 20,4 \quad 22,7$$

also  $V' - V$  überall eine halbe Wellenlänge, und die centrale Stelle erscheint ganz weiß. Diese Erscheinung erstreckt sich dann wiederum auf Platten von  $V'_d = 11$  bis

20  $\lambda$ ; von  $V_D = 5$  bis 0 ist die Compensation wieder schwarz.

Für solche Dicken aber, wo  $V' - V$  ungefähr  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{3}{4}$ ,  $1\frac{1}{4}\lambda$  usw. ist, wird eine genügende Compensation unmöglich: zwar beträgt  $V' - V$  für alle Farben denselben Bruchtheil einer Wellenlänge, und ist mithin die resultirende Farbe weiß, aber von geringer Intensität: die sich in der Mittellinie kreuzende Lemniscate zeigt sich also in Vergleichung mit den angränzenden Partien grau, und es geht ihr der Charakter einer centralen Compensations-Franse ab. Fassen wir nun das Gesagte zusammen, so ergibt sich:

| Dicke der Bittersalzplatte in Millim. | $V'$ der Bittersalzplatte in $\lambda_D$ | $V_D$ des compensirend. Gyps in $\lambda_D$ | $V' - V$ für alle Farben | Compensations-Farbe |
|---------------------------------------|--|---|--------------------------|---------------------|
| 0 bis 0,5                             | 0 bis 5                                  | 0 bis 5                                     | 0                        | schwarz             |
| 1,2 „ 2,1                             | 11 „ 20                                  | $10\frac{1}{2}$ „ $19\frac{1}{2}$           | $\frac{1}{4}\lambda$     | weiß                |
| 2,8 „ 3,7                             | 26 „ 35                                  | 25 „ 34                                     | $1\lambda$               | schwarz             |
| 4,4 „ 5,3                             | 41 „ 50                                  | $39\frac{1}{2}$ „ $48\frac{1}{2}$           | $1\frac{1}{2}\lambda$    | weiß                |
| 6,1 „ 6,9                             | 57 „ 65                                  | 55 „ 63                                     | $2\lambda$               | schwarz<br>usw.     |

Beim *schwefelsauren Zink* ist die Compensation in der Richtung der Mittellinie fast gleich vollkommen. Ein Plättchen von 3,52<sup>mm</sup> wurde weiß compensirt mittelst einer Gypsplatte von 23,5  $\lambda_D$ , und es waren

|            |          |          |          |          |          |      |                       |
|------------|----------|----------|----------|----------|----------|------|-----------------------|
|            | <i>B</i> | <i>C</i> | <i>D</i> | <i>b</i> | <i>F</i> | 37   | <i>H</i> <sub>1</sub> |
| $V' =$     | 21,3     | 22,4     | 25,0     | 28,5     | 30,5     | 34,1 | 38,0                  |
| $V =$      | 19,8     | 20,9     | 23,5     | 27,0     | 29,0     | 32,5 | 36,3                  |
| $V' - V =$ | 1,5      | 1,5      | 1,5      | 1,5      | 1,5      | 1,6  | 1,7                   |

also bis in tiefes Blau genau 1,5  $\lambda$  restirender Gangunterschied. Hiermit übereinstimmend ist

|                             |   |                                |
|-----------------------------|---|--------------------------------|
| 16,7 $\lambda_D$ schw. Zink | = | 15,7 $\lambda_D$ Gyps; schwarz |
| 8,3 „                       | „ | 7,8 „ weiß.                    |

Weniger fügsam zeigt sich der *Borax*. Eine Platte von etwa 5,7<sup>mm</sup> ergab im Spectroskop:

|        |      |      |      |      |       |      |       |
|--------|------|------|------|------|-------|------|-------|
| $V' =$ | 25,6 | 26,6 | 29,0 | 31,9 | 33,25 | 35,2 | 36,45 |
|--------|------|------|------|------|-------|------|-------|

also die Aequivalent-Reihe

$$y = 0,883 \quad 0,917 \quad 1,000 \quad 1,100 \quad 1,147 \quad 1,214 \quad 1,257$$

die von denjenigen des Gypses schon sehr verschieden ist: bei Boraxplatten von dieser Dicke ist denn auch eine gehörige Compensation nicht recht möglich. Für eine Platte aber von 3<sup>mm</sup> oder 15  $\lambda_D$  war sie schon ziemlich vollständig mit 10,0 Gyps. Es ist dann

$$\begin{array}{rccccccc} & B & C & D & b & F & 37 & H_1 \\ V' = & 13,2 & 13,8 & 15,0 & 16,5 & 17,2 & 18,2 & 18,9 \\ V = & 8,4 & 8,9 & 10,0 & 11,5 & 12,3 & 13,8 & 15,4 \\ V' - V = & 4,8 & 4,9 & 5,0 & 5,0 & 4,9 & 4,4 & 3,5 \end{array}$$

und im Polariskop werden die mittleren Strahlen, etwa C bis F, fast vollständig ausgelöscht; die übrigbleibende Partie, F bis H<sub>1</sub>, giebt anstatt Schwarz eine dunkelblaue Farbe, die jedoch insofern als centrale Compensations-Franse erkannt wird, dafs man zur Seite, sowohl nach den Polen hin als nach aufsen, gleiche Farben in entgegengesetzter Ordnung einander folgen sieht. Ein Gyps aber von 15,0  $\lambda_D$  mit diesem Borax combinirt, zeigt zwar eine Compensations-Lemniscate, die sich jedoch in der Ebene der mittleren Elasticitätsaxe um mehrere Grade von der Mittellinie entfernt, an einer Stelle, wo das V' im Krystalle schon etwa 20  $\lambda_D$  beträgt. Für geringere Dicken als 3<sup>mm</sup> wird die Compensation vollständiger und man hat die Reihe:

| Dicke der<br>Boraxplatte<br>in Mllm. | V' <sub>D</sub> der<br>Boraxplatte<br>in $\lambda_D$ | V <sub>D</sub> des<br>comp. Gypses<br>in $\lambda_D$ | V' - V<br>für<br>C bis F | Compensationsfarbe |
|--------------------------------------|--|--|--------------------------|--------------------|
| etwa 3 <sup>mm</sup>                 | 15   | 10   | 5                        | blau               |
| 2,7                                  | 13,5   | 9  | 4,5                      | hellgelb           |
| 2,4                                  | 12   | 8  | 4                        | dunkelblau         |
| ..                                   | ..   | ..   | ..                       | ....               |
| 1,2                                  | 6  | 4  | 2                        | blauschwarz        |
| 0,9                                  | 4,5  | 3  | 1,5                      | weiß               |
| 0,6                                  | 3  | 2  | 1                        | schwarz            |
| 0,3                                  | 1,5  | 1  | 0,5                      | weiß               |

$$K = \frac{V'_D}{V_D} = 1,50.$$

Eine Salpeterplatte von 13,1<sup>mm</sup> ergab bei 15° C.:

| Fraunh.<br>Linie      | $V'$ | $n' - n''$ | Aequiv.-<br>Reihe | Comp.<br>Gyps $V$ | $V' - V$ |
|-----------------------|------|------------|-------------------|-------------------|----------|
| <i>A</i>              | 5,2  | 0,000 303  | 0,58              | 15,1              | — 9,9    |
| <i>B</i>              | 6,4  | 336        | 0,71              | 16,9              | — 10,5   |
| <i>C</i>              | 7,0  | 351        | 0,78              | 17,8              | — 10,8   |
| <i>D</i>              | 9,0  | 406        | 1,00              | 20,0              | — 11,0   |
| <i>b</i>              | 12,2 | 483        | 1,36              | 23,0              | — 10,8   |
| <i>F</i>              | 14,4 | 535        | 1,60              | 24,7              | — 10,3   |
| 37                    | 19,2 | 643        | 2,13              | 27,65             | — 8,45   |
| <i>H</i> <sub>1</sub> | 26,0 | 789        | 2,89              | 30,9              | — 4,9    |
| <i>H</i> <sub>2</sub> | 26,7 | 804        | 2,97              | ?                 | ?        |

$V' - V$  ändert sich hier fortwährend; jedoch findet bei *D* ein Maximum statt (das Zeichen — thut nichts zur Sache), so daß gerade im hellsten Theile des Spectrums der restirende Gangunterschied als constant = 11,0  $\lambda$  angesehen werden darf. Selbstverständlich war die Compensations-Farbe nicht ganz schwarz; es gab aber keine Gypsplatte, die eine vollständigere Compensation erwirkte.  $K = \frac{9}{20} = 0,45$ .

Ein Plättchen kohlenaures Bleioxyd, dessen Dicke (etwa 2,5<sup>mm</sup>) nicht bestimmt werden konnte, da es zwischen Glasplatten eingekittet war, gab:

|                   | <i>B</i> | <i>C</i> | <i>D</i> | <i>b</i> | <i>F</i> | 37   | <i>H</i> <sub>1</sub> |
|-------------------|----------|----------|----------|----------|----------|------|-----------------------|
| $V' =$            | 7,6      | 7,6      | 7,5      | 6,8      | 5,9      | 2,9  | — 3,2                 |
| Aeq. Reihe $y' =$ | 1,01     | 1,01     | 1,00     | 0,91     | 0,79     | 0,39 | — 0,43                |

Die am besten compensirende Gypsplatte war von 2,5  $\lambda$ , mußte jedoch, wie oben gesagt ist, nicht in gekreuzter, sondern in paralleler Stellung angewandt werden; es war also:

|            |       |       |       |       |       |       |       |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $V =$      | — 2,1 | — 2,2 | — 2,5 | — 2,9 | — 3,1 | — 3,5 | — 3,8 |
| $V' - V =$ | 9,7   | 9,8   | 10,0  | 9,7   | 9,0   | 6,4   | 0,7   |

Die Compensation bewirkt auch hier nur dieses, daß in der Gegend von *D* das restirende  $V' - V$  ein Maximum erreicht, und daselbst als constant angesehen werden darf; sie war wiederum ziemlich unvollkommen, was sich jedoch

bei Lampenlicht nicht so fühlbar macht als bei Tageslicht, wohl darum, daß in diesem die blauen Strahlen sich mehr geltend machen.  $K$  war  $\frac{7,5}{-2,5} = -3,0$ .

Eine Platte *Arragonit* von 0,82<sup>mm</sup> gab:

|             | A    | B    | C    | D    | E    | F    | G    | H     |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| $V =$       | 4,6  | 5,2  | 5,5  | 6,3  | 7,4  | 8,0  | 9,25 | 10,65 |
| Aeq. $y' =$ | 0,73 | 0,82 | 0,87 | 1,00 | 1,17 | 1,27 | 1,47 | 1,69  |
| $V =$       | 5,5  | 6,2  | 6,5  | 7,3  | 8,4  | 9,0  | 10,1 | 11, 3 |
| $V - V' =$  | 0,9  | 1,0  | 1,0  | 1,0  | 1,0  | 1,0  | 0,85 | 0,65  |

Die Compensations-Farbe war dunkelblau, fast schwarz;

$$K = \frac{6,3}{7,3} = 0,86.$$

Es bleibt noch übrig den Coëfficienten  $K$  näher zu erörtern; die vorhergehende Untersuchung hat, wie ich glaube, genügend ergeben, daß es sich in Wahrheit immer nur darum handelt, den Gangunterschied des Krystalls zu *achromatisiren*, d. h. zu erwirken, daß dieser im centralen Theile des Spectrums, etwa von *C* bis *F*, zu einer möglichst constanten Zahl Wellenlängen zurückgeführt werde; wir müssen also demselben Wege folgen wie beim Achromatisiren der Prismen: es soll die Dicke der Gypsplatte so bestimmt werden, daß in beiden Krystallen die Dispersion des Gangunterschiedes eine gleiche sey; es soll also das Verhältniß der Gangunterschiede für die Mitte des Spectrums in den zwei Krystallen dem Verhältnisse der Dispersions-Vermögen umgekehrt proportional seyn, also  $K = \frac{V'}{V} = \frac{P}{P'}$ , wo  $P$  und  $P'$  die Dispersionen bei der doppelten Brechung des Gypses und des Krystalls bezeichnen mögen. Als Einheit dieser Dispersions-Zahlen nehme ich diejenige des leeren Raums oder der Luft, was für unsern Zweck keinen Unterschied macht) wie man sie erhält, wo auf geometrischem Wege ein Gangunterschied entsteht, dessen absolute Länge für alle Farben dieselbe ist, z. B. bei den Fresnel'schen Spiegeln, oder den Newton'schen Ringen. Für diesen Fall

berechnet sich die Reihe der Aequivalent-Zahlen ganz einfach mittelst der Formel  $y_N = \frac{\lambda_D}{\lambda_N}$  wie folgt.

|              |          |          |          |          |          |          |                       |
|--------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------------------|
| <i>A</i>     | <i>B</i> | <i>C</i> | <i>D</i> | <i>b</i> | <i>F</i> | 37       | <i>H</i> <sub>1</sub> |
| $y = 0,7748$ | $0,8576$ | $0,8980$ | $1$      | $1,1368$ | $1,2121$ | $1,3442$ | $1,4846$              |

An einer Stelle also der Newton'schen Ringe, wo der Gangunterschied (die  $\frac{\lambda}{2}$  der Reflexion nicht mitgerechnet) genau  $10 \lambda_D$  beträgt, ist  $V_A = 7,75 \lambda$ ,  $V_H = 14,85 \lambda$ .

Nun kann aber eine Vergleichung dieser Reihe mit der Aequivalent-Reihe eines Krystalls auf verschiedene Weisen stattfinden, und es wird, jenachdem man dabei diese oder jene Partien des Spectrums in Betracht zieht, die Zahl  $P'$  einen etwas verschiedenen Werth bekommen.

Nimmt man z. B. beim Gyps

$$P = \frac{(y_H - y_A) \text{ im Gyps}}{(y_H - y_A) \text{ im leeren Raume}},$$

so kommt

$$P = \frac{0,790}{0,710} = 1,113;$$

es wird dagegen

$$P = \frac{y_F - y_C \text{ im Gyps}}{y_F - y_C \text{ im l. R.}} = \frac{0,346}{0,314} = 1,102.$$

Im Allgemeinen ist hier wohl das beste, nur den mittleren Theil des Spectrums *C* bis *F* in Betracht zu ziehen und zu setzen:

$$P' = \frac{y'_F + y'_S - y'_D - y'_C \text{ im Krystall}}{y_F + y_S - y_D - y_C \text{ in der Luft}}.$$

Für den Gyps wäre dann  $P = \frac{0,496}{0,4509} = 1,100$ ; ich ziehe es jedoch vor dafür  $P = 1,098$  zu nehmen, eine Zahl, die sich aus sehr genauen, nachher zu beschreibenden Versuchen ergeben hat.

Für jeden andern Krystall wird nun

$$P = \frac{y'_F + y'_S - y'_D - y'_C}{0,4509},$$

und wir erhalten:

|                   | $P'$                            | $K = \frac{P}{P'}$            |               |
|-------------------|---------------------------------|-------------------------------|---------------|
|                   |                                 | berechnet                     | oben gefunden |
| Bittersalz        | $\frac{0,478}{0,4509} = -1,061$ | $\frac{1,098}{1,061} = 1,035$ | 1,034         |
| Schwefels. Zink   | $\frac{0,464}{0,4509} = 1,029$  | $\frac{1,098}{1,029} = 1,062$ | 1,064         |
| Borax             | $\frac{0,330}{0,4509} = 0,732$  | $\frac{1,098}{0,732} = 1,500$ | 1,50          |
| Salpeter          | $\frac{1,177}{0,4509} = 2,61$   | $\frac{1,098}{2,61} = 0,423$  | 0,45          |
| Kohlens. Bleioxyd | $\frac{-0,31}{0,4509} = -0,69$  | $\frac{1,098}{-0,69} = -1,59$ | -3,0          |
| Araganit          | $\frac{0,57}{0,4509} = 1,27$    | $\frac{1,098}{1,27} = 0,86$   | 0,86          |

Es darf die Uebereinstimmung der berechneten und beobachteten  $K$  eine genügende genannt werden, ausgenommen beim kohlen-sauren Bleioxyd; hier müssen nur die rothen, gelben und ein Theil der grünen Strahlen in Betracht gezogen werden:  $P' = \frac{y'_c - y'_s}{y_c - y_s}$  wird dann schon  $\frac{-0,10}{0,279} = -0,37$  und  $K = \frac{1,098}{-0,37} = -3,0$ , wie es die Beobachtung ergab. Das kohlen-saure Bleioxyd weicht aber von der gewöhnlichen Dispersion ab, wie es wohl bei wenigen Krystallen der Fall ist.

Den *Kalkspath* experimentell zu untersuchen, fehlte mir die Gelegenheit: die dazu benötigten sehr dünnen Plättchen standen mir nicht zu Gebot. Es lassen sich indessen z. B. für einen senkrecht einfallenden Strahl, der ein durch Spaltung erhaltenes Rhomboëder durchläuft, die Gangunterschiede und die Aequivalent-Reihe berechnen; so findet sich  $y'_s = 0,8414$ ,  $y'_d = 1$ ,  $y'_r = 1,2507$  und  $y'_r - y'_s = 0,4093$ . Im leeren Raum ist dieses  $0,3545$ , also  $P'$  beiläufig  $= \frac{0,4093}{0,3545} = 1,155$  und  $K = \frac{1,098}{1,155} = 0,951$  d. h. nahezu  $19 \lambda_D$  im *Spath*, compensirt durch  $20 \lambda_D$  im Gyps, was sich sehr gut

verträgt mit einer Beobachtung, angestellt an einem Kalkspathsplinter, der in zwei Richtungen, im Hauptschnitte an jeder Seite der Senkrechten, durch einen Gyps von  $21 \lambda_D$  schwarz, durch einen solchen von  $31 \lambda_D$  aber weiß compensirt wurde: man hat nämlich nach obigem  $K$  sehr nahezu:  $21 \text{ im Gyps} = 20 \text{ im Spath}$ , und  $31 \text{ im Gyps} = 29,5 \text{ im Spath}$ .

Zum Schlusse erwähne ich noch der Resultate einer Beobachtung, eigentlich das Mittel aus mehreren Beobachtungen, angestellt mit einer *Bergkrystallplatte* parallel der Axe. Die Dicke war  $3,364^{\text{mm}}$ ; die Temperatur  $22^\circ \text{C}$ .

| Fraunhofer'sche Linie | $V'$ in $\lambda$ | $n_e - n_o$ | Aequivalent-Reihe | $n_e - n_o$ nach V. d. Willigen |
|-----------------------|-------------------|-------------|-------------------|---------------------------------|
| <i>A</i>              | 39,68             | 0,00900     | 0,760             | 0,00392                         |
| <i>B</i>              | 44,23             | 904         | 0,847             | 901                             |
| <i>C</i>              | 46,47             | 907         | 0,890             | 900                             |
| <i>D</i>              | 52,22             | 915         | 1                 | 910                             |
| <i>b</i>              | 60,10             | 927         | 1,151             | 920                             |
| <i>F</i>              | 64,58             | 934         | 1,237             | 929                             |
| 37 V. d. W.           | 72,67             | 947         | 1,392             |                                 |
| <i>H</i> <sub>1</sub> | 81,58             | 963         | 1,562             | 960                             |
| <i>H</i> <sub>2</sub> | 82,52             | 966         | 1,580             |                                 |

In der fünften Spalte sind die  $n_e - n_o$  beigefügt, wie sie sich ergeben aus V. d. Willigen's Messungen von  $n_e$  und  $n_o$  bei  $23,8^\circ \text{C}$ . (*Archives de Teyler* 1869); die von mir erhaltenen Werthe sind im Mittel um 0,00005 gröfser; übrigens ist die Uebereinstimmung sehr genügend. Aus der Aequivalent-Reihe ergiebt sich  $y'_e + y'_o - y'_d - y'_c = 0,498$ ,  $P = \frac{0,498}{0,4509} = 1,104$  und  $K = \frac{1,098}{1,104} = 0,995$ . Die Dispersion bei der doppelten Brechung ist also beim Gyps und beim Bergkrystall vollkommen gleich und es kann in allen den oben beschriebenen Experimenten statt einer Gypsplatte ohne merklichen Fehler eine Quarzplatte von gleichem Gangunterschiede verwendet werden.

Das Resultat des Vorhergehenden ist nun dieses: Im Allgemeinen ist es möglich den Gangunterschied  $V'$  einer hinlänglich dünnen Krystallplatte durch denjenigen  $V$  einer Gyps- (oder Bergkrystall-) Platte zu achromatisiren: dazu ist nur nothwendig, dafs zwischen den beiden  $V'$  und  $V$  für das Natriumlicht ein festes Verhältnifs  $K$  bestehe, das von der Natur des Krystalls und von der Richtung der Strahlen in diesem abhängt. Damit dieses Achromatisiren einem wirklichen Compensiren *scheinbar* vollkommen gleich werde, mufs ausserdem  $V' - V$  für den mittleren Theil des Spectrums genau irgend eine positive oder negative Zahl ganzer oder halber Wellenlängen betragen; im ersten Falle entsteht im Polarisations-Apparate Schwarz, im zweiten Weifs. Der Coëfficient  $K$  giebt das Verhältnifs der Dispersionen der zwei einander compensirenden Platten, und kann wahrscheinlich jeden beliebigen Werth erlangen: selbst einen negativen, falls die Zahlen  $y'$  der Aequivalent-Reihe für den betreffenden Krystall gegen das Violett hin kleiner werden.

Die übrigen früher aufgezählten Arten der Compensation in einem folgenden Hefte.

Groningen, im Mai 1870.

---

IX. *Erwiderung an Hrn. Most;*  
*von L. Boltzmann.*

---

**H**r. Most wirft mir zuerst vor, ich hätte die Fälle, in denen  $\frac{dg}{dx}$  oder  $\frac{dg}{dy}$  singuläre Werthe haben, nicht berücksichtigt. Es wäre dies jedenfalls nur eine Ungenauigkeit der Stilisirung, die die Richtigkeit meiner Einwürfe nicht im Mindesten alterirt. Denn dieselben bleiben vollkommen aufrecht, wenn man in meinem Aufsatze nach den Worten:

»Indem Hr. Most voraussetzt, daß die Curve  $CC'$  eine in sich geschlossene sey, hat er also bereits die Annahme gemacht,  $\frac{dQ}{T}$  sey ein vollständiges Differential« noch beifügt: »einer eindeutigen Function der den Zustand des Körpers bestimmenden Variabeln.« In der That involviret ja die Annahme, daß jeder Kreisproceß durch eine geschlossene Curve repräsentirt sey, nicht bloß die Voraussetzung, daß die als Abscissendifferential aufgetragene GröÙe  $\frac{dQ}{T}$  ein vollständiges Differential, sondern auch, daß sie das vollständige Differential einer eindeutigen Function des Zustandes des Körpers sey. Da sich nun der Leser diesen Zusatz leicht selbst ergänzt, so wäre es bei der Kürze meiner Note wohl zu entschuldigen gewesen, daß ich von den Ausnahmefällen, wo Discontinuitäten und Mehrdeutigkeiten eintreten, absah. Zum Ueberflusse ist jedoch der Fall, den Hr. Most des Weitläufigen discutirt, und dessen Nichtberücksichtigung er mir hauptsächlich zum Vorwurfe macht, aus physikalischen Gründen gar nicht möglich; nämlich, daß das Integrale  $\int \frac{dQ}{T}$  über gewisse um den Punkte  $a, b, c \dots$  beschriebene unendlich kleine Schlußcurven genommen, von Null verschieden ausfällt. Jede beliebige unendlich kleine Curve stellt uns ja eine unendlich kleine Zustandsänderung des Körpers dar. Nun ist aber leicht einzusehen, daß, wenn das Integrale  $\int \frac{dQ}{T}$ , über eine unendlich kleine Curve genommen, einen endlichen Werth besitzen soll, jedenfalls auch das Integrale  $\int dQ$ , über gewisse Theile jener unendlich kleinen Curve erstreckt, endlich seyn müßte, daß also zu einer unendlich kleinen Zustandsänderung des Körpers, d. h. zu einer solchen, wobei sich beide den Zustand des Körpers bestimmenden Variablen nur unendlich wenig ändern, eine endliche Wärmezufuhr gehören müßte. Diefß ist aber durchaus undenkbar. Besonders anschaulich wird hiefür der Beweis, wenn man die Temperatur  $T$  und das Vo-

lum  $v$  als Coordinaten wählt. Da die Curve, über welche integrirt wird, unendlich klein seyn soll, so ändert sich  $T$  im Verlauf der ganzen Integration unendlich wenig; es kann daher der Factor  $\frac{1}{T}$  vor das Integralzeichen geschrieben und  $\int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int dQ$  gesetzt werden. Damit also das erstere Integral endlich wäre, müßte  $\int dQ$  über dieselbe Curve integrirt, endlich ausfallen. (Der Fall  $T=0$  kommt nicht in Betracht, da kein Körper auf den absoluten Nullpunkt abgekühlt werden kann). Nun ist aber  $dQ = dJ + A p dv$ , daher, weil die Curve geschlossen seyn soll:  $\int dQ = A \int p dv$ .

Es müßte also  $\int p dv$  endlich seyn. Diefs ist aber unmöglich; denn bezeichnet  $P$  den größten Werth, welchen  $p$  innerhalb der Integrationsgränzen annimmt, und ist ebenso  $V$  der größte,  $\omega$  der kleinste Werth von  $v$  innerhalb der Integrationsgränzen, so ist der absolute Werth von  $\int p dv$ , wenn der betreffende Punkt einmal umkreist wird, jedenfalls kleiner als  $P(V - \omega)$ , daher unendlich klein, weil wegen der verschwindenden Kleinheit der Integrationscurve  $V - \omega$  unendlich klein ist. Somit wäre der erste Einwand des Hrn. Most erledigt, der ohne diefs nicht bestimmt war, meinen Einwurf gegen seinen Beweis des zweiten Hauptsatzes zu entkräften, sondern der lediglich, und wie mir scheint nicht einmal in glücklicher Weise, die Stilisirung desselben tadelte. Mein Einwurf ging ja dahin, daß Hr. Most in dem Satze: »Soll nun bei irgend einem Wärmevergange ein Kreisproceß eintreten, d. h. sollen in stetiger Folge dieselben Zuleitungen und später dieselben Ableitungen von Wärme eintreten, so muß die Curve zu dem Punkte  $C$  zurückkehren, d. h. eine geschlossene seyn« (dies. Ann. Bd. 136. S. 141) bereits den zweiten Hauptsatz in seinem ganzen Umfange vorausgesetzt habe. Denn es ist selbstverständlich, daß, wenn man als Abscisse oder Ordinate Größen aufträgt, welche nur vom augenblicklichen

Zustande des Körpers, nicht aber von der Art und Weise, wie er in denselben gelangte, abhängen (wie z. B. die Temperatur, den Druck oder das Volum), die Curve, welche uns einen Kreisproceß darstellt, in sich geschlossen ist. Trägt man aber, wie es Hr. Most machte, auf eine der Coordinatenaxen  $\int \frac{dQ}{T}$  auf, so hört dieß auf selbstverständlich zu seyn. Mit demselben Rechte könnte man ja auch  $\int dQ$ ,  $\int \frac{dQ}{T^2}$  oder überhaupt  $\int dQf(T, v)$  auftragen. Daß von allen diesen Ausdrücken nur der eine  $\int \frac{dQ}{T}$  für jeden umkehrbaren Kreisproceß eine geschlossene Curve liefert, während sich in allen andern Fällen die Kreisprocesse als nicht in sich zurückkehrende Linien darstellen würden, kann nur aus dem zweiten Hauptsatze selbst wieder bewiesen werden, dessen Gültigkeit also der citirte Passus bereits voraussetzt. Hiemit ist wohl die Behauptung des Hrn. Most »das zweite Wärmegesetz sey eine theoretische allgemeine Folgerung aus der Auffassung der Wärme als GröÙe zweier Dimensionen« (soll heißen als das Product  $T \cdot \frac{dQ}{T}$ ) widerlegt. In seiner gegenwärtigen Abhandlung paraphrasirt nun Hr. Most seinen Beweis in ziemlich weitläufiger Weise, aber ohne dadurch die in die Augen springende *petitio principii* verdecken zu können.

Tragen wir wieder auf die Abscissenaxe etwa das Volumen  $v$ , auf die Ordinatenaxe den Druck  $p$  auf. Es sollen dem Körper der Reihe nach die unendlich kleinen Wärmemengen  $q_1, q_2 \dots q_{n-1}, q_n$  zugeführt werden, so daß sich sein Zustand in der durch die Curve  $ABC$  Fig. 7, Taf. II<sup>1)</sup> dargestellten, Weise verändert. Wenn nun dem Körper wieder unter genau denselben Verhältnissen, aber in umgekehrter Ordnung die Wärmemengen  $q_n, q_{n-1} \dots q_2, q_1$  entzogen werden, so daß er wieder den Weg  $CBA$  zurück beschreibt, so ist klar, daß er zum Schlusse wieder in den ursprünglichen Zustand zurückkehrt und daß die ihm im Ganzen entzogene Wärmemenge gleich ist der zugeführten.

1) die dem Heft VI beigegeben ist.

Dies  
einem  
geföh  
meng  
gen v  
her zu  
für d  
gilt n  
für e  
zugeh  
der i  
gleich  
 $\Sigma q$   
ist im  
 $\Sigma m$   
ich m  
ist de  
tiplici  
wende  
daher  
Weg  
getret  
aus d  
der ei  
getret  
im se  
man f  
zweite  
 $m_1 +$   
kann  
als ob  
 $m'_2 \dots$

1) Un  
ren,  
Fun

Dies findet aber nicht mehr statt, wenn der Körper auf einem andern Wege wieder in den alten Zustand zurückgeführt wird, z. B. auf dem Wege  $CDA$ . Die Wärmemenge  $q'_1 + q'_2 + q'_3 \dots$ , die ihm im Ganzen hiebei entzogen werden muß, ist im Allgemeinen nicht gleich der früher zugeführten, daher  $\Sigma q$  mit Berücksichtigung des Zeichens für den ganzen Kreisproceß nicht gleich Null. Dasselbe gilt natürlich auch, wenn man sämtliche  $q$  mit was immer für einer Function der zugehörigen Temperatur und des zugehörigen Volumens  $f(T, v)$  multiplicirt. Es wird wieder im Allgemeinen nicht  $q_1 f(T_1, v_1) + q_2 f(T_2, v_2) \dots$  gleich  $q'_1 f(T'_1, v'_1) + q'_2 f(T'_2, v'_2) \dots$ , daher auch nicht  $\Sigma q \cdot f(T, v) = 0$  seyn. Setze ich daher  $q f(T, v) = m$ , so ist im Allgemeinen nicht  $m_1 + m_2 \dots = m'_1 + m'_2 \dots$  oder  $\Sigma m = 0$ . Daran wird natürlich gar nichts geändert, wenn ich  $m$  in zwei Theile  $\mu$  und  $\nu$  zerlege, von denen  $\mu$  gleich ist der zur Temperaturerhöhung verwendeten Wärme multiplicirt mit  $f(T, v)$ , und  $\nu$  gleich der zur Arbeitsleistung verwendeten Wärme multiplicirt mit  $f(T, v)$ . Man kann sich daher die Sache auch nicht so vorstellen, als ob auf dem Wege  $ABC$  die Massen  $m_1 + m_2 \dots$  in den Körper eingetreten und auf dem Wege  $CDA$  die Massen  $m'_1 + m'_2 \dots$  aus demselben wieder ausgetreten wären, weil ja die Summe der eingetretenen Massen nicht gleich der Summe der ausgetretenen wäre und sich der Körper zum Schlusse doch im selben Zustande wie zu Anfang befindet. Nun<sup>1)</sup> wenn man für  $f(T, v)$  den Ausdruck  $\frac{1}{T}$  wählt, folgt aus dem zweiten Hauptsatze, daß für jeden umkehrbaren Kreisproceß  $m_1 + m_2 \dots = m'_1 + m'_2 \dots$  daher  $\Sigma m = 0$  ist. Jetzt kann man sich also die Sache, falls man will, so vorstellen, als ob  $m_1, m_2 \dots$  gewisse in den Körper eintretende,  $m'_1, m'_2 \dots$  aus dem Körper austretende Massen wären. Die

1) Um Hrn. Most die Mühe neuer Angriffe, die nicht zur Sache gehören, zu ersparen, bemerke ich, daß es mir bekannt ist, daß auch jede Function von  $\int \frac{dQ}{T}$  dividirt durch  $T$  integrierender Factor ist.

Richtigkeit dieser Vorstellungsweise kann also aus dem zweiten Hauptsatze bewiesen werden, nicht aber umgekehrt. Ich wüßte in der That nicht, wo in der ganzen Deduction Most's ein Beweis enthalten wäre, daß gerade für  $f(T, v) = \frac{1}{T}$  die Summe  $\sum qf(T, v)$  verschwinde. Denn darin wird doch niemand einen Beweis erblicken wollen, daß er  $\frac{q}{T}$  erst als eine gewisse Menge absoluten Gases definirt, jetzt aber als Wärmemasse und  $T$  als ihren Bewegungszustand bezeichnet, was offenbar nur symbolisch zu verstehen ist. Denn daran denkt gewiß auch Hr. Most nicht, daß, wenn einem Körper Wärme zugeführt wird, wirklich eine gewisse Masse mit einem gewissen Bewegungszustande in denselben eintritt, und daß, wenn ihm dieselbe Wärmemenge bei einer höheren Temperatur zugeführt wird, wirklich eine kleinere Masse mit einem größeren Bewegungszustande in denselben eintrete. Bei bloß fictiven Dingen aber, wie Most's Wärmemassen, ist der Schluß nicht erlaubt, daß wenn der Körper in denselben Zustand zurückkehren soll, in der einen Hälfte des Processes ebenso viele eintreten müssen, als in der zweiten Hälfte unter veränderten Umständen austreten. Man könnte für die Anschauungsweise Most's etwa noch Folgendes anführen. Die Wärme  $Q$  ist eine lebendige Kraft, daher von der Dimension einer Masse multiplicirt mit einem Geschwindigkeitsquadrat, die Temperatur  $T$  ist von der Dimension eines Geschwindigkeitsquadrates, daher ist Wärme eine Masse multiplicirt mit einer Temperatur. Allein abgesehen davon, daß die zweite Behauptung bezüglich der Dimension von  $T$  wahrscheinlich nicht einmal richtig ist, wäre damit doch nur bewiesen, daß  $Q$  von der Dimension  $mT$  ist, aber sicher nicht, daß bei Zufuhr der Wärme  $Q$  wirklich die Masse  $\frac{Q}{T}$  mit dem Bewegungszustande  $T$  in den Körper eintritt. Und nur wenn buchstäblich Massen ein- und austreten würden, könnte man daraus, daß der Körper in denselben Zustand zurückgekehrt ist, schließen, daß ebenso viele ein- als ausgestreten seyn

müssen. Dann müßte aber auch  $\sum m = 0$  seyn, für den nicht umkehrbaren Kreisproceß, so gut wie für den umkehrbaren. In der That ist mir, was Hr. Most von den nicht umkehrbaren Vorgängen behauptet, daß bei ihnen »ein Theil der positiven Wärme nicht zugeleitet, sondern durch Arbeit hervorgerufen« sey, völlig unverständlich. Denn auch bei jedem umkehrbaren Kreisproceß wird doch Wärme durch Arbeit hervorgerufen, sobald nur irgend eine Volumverminderung unter einem gewissen Drucke statt hat, während gerade der directe Uebergang der Wärme von einem heißeren zu einem kälteren Körper immer ein nicht umkehrbarer Vorgang ist, ohne daß dabei Arbeit ins Spiel käme. Nur noch ein Beispiel. Wir hätten zwei durch eine Scheidewand getrennte Gefäße, eins mit einem absoluten Gase gefüllt, das andere leer. Wir entfernen plötzlich die Scheidewand, ohne dem Gase Wärme zuzuführen. Dasselbe vergrößert dann sein Volumen ohne Temperaturveränderung, indem es auch das zweite Gefäß erfüllt. Es treten also nach der Anschauungsweise Most's weder Wärmemassen in dasselbe ein, noch aus ihm aus. Nun comprimiren wir es wieder langsam auf sein ursprüngliches Volumen und erhalten dabei seine Temperatur durch beständige Wärmeentziehung constant. Dann ist dem Gase während des letzten Vorgangs Wärme entzogen worden; es sind also nach Most's Vorstellung Wärmemassen aus demselben ausgetreten. Während des ganzen Vorgangs sind also Wärmemassen ausgetreten, ohne daß welche eingetreten wären, und trotzdem hat das Gas denselben Zustand, wie anfangs und trotzdem liefse sich auch dieser Vorgang in einer unbegrenzten Reihe von Turnen wiederholen, von denen jeder folgende den ersten gleiche, womit denn doch der als Grundlage seines ganzen Beweises dienende Schluß Most's, bündig widerlegt seyn dürfte, daß sich der Körper nur dann zum Schlusse wieder in demselben Zustande befinden könne, wie anfangs, wenn die Summe der eingetretenen gleich der Summe der ausgetretenen Wärmemassen ist, was uns übrigens, da ja die Wärmemassen keine

wirklichen Massen sind, gar nicht Wunder nehmen kann. Wir können uns, wie es Most bei umkehrbaren Kreisprocessen macht, einen Punkt verzeichnen, dessen Ordinate die jedesmalige Temperatur des Körpers ist, dessen Abscisse aber bei jeder Zustandsänderung des Körpers um  $\frac{dQ}{T}$  wächst.

Derselbe bleibt während des ersten Theils des Vorgangs in Ruhe und beschreibt während des zweiten eine Gerade  $EE$ , Fig. 8, Taf. II, bei periodischer Wiederholung des Processes aber eine Reihe Geraden  $EE_1, E_1E_2, E_2E_3 \dots$ . Natürlich könnte man dieselben auch durch kleine Temperaturveränderungen in geschlungene Curven (Fig. 9) oder auch (Fig. 10) in solche verwandeln, die genau so aussehen, wie die von Hrn. Most in diesen Annal. Bd. 138, Taf. V, Fig. 24, gezeichnete. Es treffen hier alle Prämissen zu, aus denen Hr. Most schliessen zu können glaubt, dafs die Curve eine geschlossene sey, und doch ist sie es nicht. Also weder daraus, dafs der Körper zum Schlusse wieder denselben Zustand, wie anfangs hat, noch aus der Idee des Kreisprocesses, in welchem nach einer gewissen Zeit dieselben Zustände periodisch wiederkehren, folgt, dafs die Curve in sich zurückkehre, sondern einzig aus dem zweiten Hauptsatze. Man darf daher auch nicht *a priori* behaupten, dafs der Körper, wenn  $T$  und  $\int \frac{dQ}{T}$  in der in Fig. 10 dargestellten Weise variiren, in  $E_1$  nicht im selben Zustande wie in  $E$  seyn könne. Der neue Beweis Most's enthält also wieder die alte *petitio principii*; wie früher daraus, dafs er  $\frac{dQ}{T}$  als Abscissendifferential aufträgt, so folgert er jetzt daraus, dafs er diesem Differential den Namen Wärmemasse giebt, dafs es, über eine geschlossene Curve integrirt, Null liefern müsse. Ich begreife überhaupt nicht, wie jemand, nur um nicht gestehen zu müssen, er habe in einem speciellen Falle geirrt, zu solchen Weitschweifigkeiten seine Zuflucht nehmen mag.

Um ja nicht missverstanden zu werden, wiederhole ich nochmals: Die Berechtigung der Anschauungsweise Most's

läßt sich aus dem zweiten Hauptsatze folgern; es ergibt sich aus demselben, daß man sich die Zuführung der Wärmemenge  $dQ$  bei der Temperatur  $T$  so vorstellen kann, als ob eine Masse  $\frac{dQ}{T}$  mit dem Bewegungszustand  $T$  in den Körper eintrete; der Zufuhr derselben Wärmemenge bei höherer Temperatur entspricht dann der Eintritt einer kleineren Masse mit einem größeren Bewegungszustande. Insofern nämlich ist diese Vorstellungsweise erlaubt, als dann für jeden umkehrbaren Kreisproceß die Summe der eingetretenen Massen gleich der Summe der ausgetretenen ist, während die zugeführte Wärmemenge im Allgemeinen nicht gleich der entzogenen ist, was aber wohl eigentlich gar nichts neues besagt. Nicht aber läßt sich umgekehrt aus der Anschauungsweise Most's, deren Berechtigung sonst ganz unerwiesen und welche für nicht umkehrbare Kreisprocesse falsch ist, der zweite Hauptsatz ableiten, zu dessen Begründung ganz andere Prämissen erforderlich sind. Bekanntlich folgt erst aus dem Clausius'schen Postulate, daß man nicht ohne Ende Wärme in Arbeit verwandeln kann, daß der integrirende Factor von  $dQ$  eine für alle Körper gleiche Function der Temperatur ist, zu deren Bestimmung dann die Eigenschaften idealer Gase dienen müssen. Wäre daher der Beweis aus so einfachen Prämissen, wie sie Hr. Most zu Hülfe nimmt, möglich, so würden die Bemühungen der übrigen Physiker, ihn aus gewissen Axiomen abzuleiten, geradezu lächerlich erscheinen.

Es erübrigt noch die Frage, ob die Most'sche Vorstellungsweise von den Wärmemassen besonders anschaulich, das Coordinatensystem Most's mit  $T$  als Ordinate und  $\int \frac{dQ}{T}$  als Abscisse besonders zweckmäßig sey. Nun darüber läßt sich natürlich nicht streiten. Was der Eine besonders anschaulich findet, kommt wieder dem Andern verwirrt vor. Nur scheint mir die Thatsache nicht für die Anschaulichkeit der Most'schen Auffassungsweise zu sprechen, daß sie den Urheber selbst zu dem Fehlschlusse verleitete, es sey darin

ein Beweis des zweiten Hauptsatzes enthalten, ihn aber doch wieder so weit im Unklaren liefs, dafs er in der ersten Abhandlung selbst fürchtet, die Strenge des Beweises zu hoch angeschlagen zu haben.\*

### X. *Zur Moleculartheorie und Electricitätslehre; von L. Lorenz in Kopenhagen.*

In einer Abhandlung über die mechanische Theorie der Wärme (*Ann. de chimie et de phys. t. 7, 1866*) hat Hr. A. Dupré einen niederen Gränzwertb für die Anzahl  $N$  der in einem Milligramm Wasser enthaltenen Molecüle gefunden; nämlich

$$N > 125 \cdot 10^{18},$$

das heifst, dafs die Anzahl gröfser als 125 Trillionen sey. Ein ähnlicher, jedoch um etwas höherer Gränzwertb läfst sich in einer ganz anderen und, wie mir scheint, sehr einfachen Weise herleiten.

Ich werde zur Messung der Intensität eines elektrischen Stromes die elektromagnetische Einheit wählen, und als Einheit der Electricitätsmenge nehme ich diejenige, die in einer Secunde durch den Querschnitt eines Leiters geht, wenn die Stromstärke in demselben gleich 1 ist. Als durchgegangene Electricitätsmenge betrachte ich die Summe der positiven in der Richtung des Stromes, der negativen in entgegengesetzter Richtung gehenden Electricitätsmengen. Alsdann ist die in absoluten Einheiten gemessene Abstofsung  $F$  zweier elektrischen Körper mit den Electricitätsmengen  $e$  und  $e'$  und im Abstände  $r$  durch

$$F = a^2 \frac{ee'}{r^2}$$

ausgedrückt, indem

$$a = 31074 \cdot 10^7$$

ist.

Es sey ferner die elektrische *Spannung* eines Körpers diejenige Arbeit, die erfordert wird, um dem Körper die Einheit der Elektrizitätsmenge mitzutheilen. Ist  $p$  die elektrische Spannung,  $e$  die Menge der Elektrizität, so wird  $pde$  die Arbeit, die zur Mittheilung der Elektrizitätsmenge  $de$  erfordert wird; und die ganze der Spannung  $p$  und der Menge  $e$  entsprechenden Arbeit  $A$  ist durch

$$A = \int_0^e p de$$

bestimmt.

Ist zum Beispiel die Menge  $e$  auf der Oberfläche einer Kugel, deren Radius  $r$  ist, gleichmäfsig vertheilt, so wird die Spannung

$$p = \frac{a^2 e}{r},$$

und die von der Elektrizität repräsentirte Arbeit

$$A = \frac{a^2 e^2}{2r} = \frac{pe}{2}.$$

Die Zersetzung eines Milligramms Wasser erfordert eine Arbeit, die von einer gewissen Menge Elektrizität ausgeführt werden kann, indem die Spannung derselben um eine gewisse Gröfse vermindert wird. Nach Weber und Anderen wird ein Milligramm Wasser von 107 Stromeinheiten in der Secunde und also von 107 Elektrizitätseinheiten zersetzt. Nennen wir  $N$  die Anzahl der in einem Milligramme enthaltenen Molecüle und  $e$  die Elektrizitätsmenge, die jedes Molecül empfangen und abgeben mufs, um zersetzt zu werden, so wird also

$$Ne = 107.$$

Ferner ist, nach Bosscha, die elektromotorische Kraft eines Daniell'schen Elements in absoluten elektromagnetischen Einheiten, oder, was dasselbe ist, die Spannung des positiven Pols eines solchen Elements, dessen negativer Pol zur Erde abgeleitet ist, gleich

$$10258 \cdot 10^7,$$

eine Zahl, die sich auch aus den Versuchen von Favre und Silbermann ableiten läßt. Die Zersetzung des Wassers erfordert eine um 1,46 mal größere Spannung; wird diese durch  $P$  bezeichnet, so hat man also

$$P = 15 \cdot 10^9.$$

Denken wir uns die Wassermoleculcile tetraëdrisch geordnet, so wird

$$N = \frac{V^2}{\delta^3},$$

wenn  $\delta$  der Abstand zweier Nachbarmoleculcile ist, und die Elektricitätsmenge  $e$ , die ein Molecül empfangen hat, muß sich in irgend einer Weise nahezu innerhalb einer Kugel- fläche mit dem Durchmesser  $\delta$  verbreitet haben. Die dieser Elektricitätsmenge  $e$  entsprechende Arbeit wird nun ihren kleinsten Werth haben, wenn die Elektricität gleichmäÙig über die Oberfläche dieser Kugel vertheilt ist, denn eine jede andere Anordnung der Elektricität würde eine vermehrte Arbeit erfordern. Die dieser Anordnung entsprechende Spannung wird

$$\frac{2a^2e}{\delta},$$

und diese GröÙe muß also kleiner seyn als die aus einer anderen Anordnung derselben Elektricitätsmenge resultirende wirkliche Spannung  $P$ . Man hat also

$$\frac{2a^2e}{\delta} < P.$$

Aus diesen Gleichungen findet man

$$N < 1360 \cdot 10^{18}, \text{ und } \delta < \frac{1}{10^7} \text{ mm.}$$

Dieser Gränzwertb für die gesuchte Anzahl ist um 11 mal gröÙer und für den Abstand  $\delta$  etwa um die Hälfte kleiner als der von Dupré gefundene. Man sieht übrìgens leicht ein, daÙ der Gränzwertb für  $N$  noch höher gesetzt werden kann, wenn man annimmt, daÙ die Elektricitätsmenge  $e$  auf der Oberfläche eines jeden der Atome, woraus ein Wassermolecül besteht, vertheilt ist. Dasselbe ergibt sich auch aus der Betrachtung anderer, leichter zersetzbarer Körper,

und dieselbe Rechnung für das Silberoxyd ( $\text{Ag O}$ ) ausgeführt, zeigt, daß der Gränzwert für  $N$  27 mal größer, und für  $\delta$  3 mal kleiner gesetzt werden kann, wenn vorausgesetzt wird, daß die Molecüle des Silberoxyds zwei Atome enthalten, und daß ein Aequivalent Silberoxyd aus derselben Anzahl Molecüle wie ein Aequivalent Wasser besteht.

Es scheint mir auch bemerkenswerth, daß, während die Elektricitätsmenge  $e$  einer Elektricitätsquelle mit der Spannung  $P$  die Arbeit  $Pe$  ausführt, in einem Molecüle mit derselben Elektricitätsmenge  $e$  und derselben Spannung  $P$  nur die Hälfte dieser Arbeitsmenge, nämlich  $\frac{1}{2}Pe$ , als Elektricität vorhanden ist, wenn sie von der Spannung  $P$  in die  $O$  übergeht. Es ist also möglich, daß die Arbeitsmenge der Elektricität bis zur Hälfte für die chemische Action verloren gehen kann, um in einer anderen Form (als Wärme) aufzutreten.

---

## XI. Zur Theorie der Erdtemperatur; von O. Frölich.

---

Poisson hat bekanntlich einen allgemeinen Ausdruck für die Temperatur der Erde in Function der Zeit für einen beliebigen Ort, wenn die von der Oberfläche an gerechnete Tiefe klein ist im Verhältniß zum Erdradius, aufgestellt und die Methode angegeben, nach welcher die verschiedenen Elemente aus Beobachtungen berechnet werden können. Die wesentlichen Voraussetzungen, von welchen er ausging, sind folgende: daß die Einwirkung der Absorption der Sonnenwärme in der Atmosphäre eine constante sey und ebenso diejenigen der eigenen Wärmestrahlung der Atmosphäre auf die Erde und der Leitung der die Erde berührenden Luftschicht, ferner daß die an der Erdober-

fläche reflectirte Menge von Sonnenwärme für die verschiedenen Einfallswinkel dieselbe sey und dafs die innere Leitungsfähigkeit der Erde sich der Zeit nach nicht ändere. Endlich hat Poisson die unter Arago zu Paris angestellten Beobachtungen berechnet auf die in seiner Formel vorkommenden Elemente, theilweise aber unwahrscheinliche Werthe erhalten.

In meiner Doctordissertation (Sommer 1868) und seither im Anschluß an dieselbe habe ich die Theorie der Erdtemperatur nach verschiedenen Richtungen hin zu vervollständigen gesucht und ich glaube dieselbe nun so weit gefördert zu haben, dafs sich Theorie und Beobachtung decken, d. h. dafs die Voraussetzungen, welche die Theorie macht, in der Beobachtung erfüllt und alle vorkommenden Elemente aus der Beobachtung bestimmt werden können.

Die wichtigste Voraussetzung von Poisson, dafs nämlich die Veränderung in der Absorption der Atmosphäre auf Sonnenwärme vernachlässigt werden könne, wurde fallen gelassen und diese wechselnde Einwirkung vollständig berücksichtigt. Die in die Erde eindringende Sonnenwärme, auf die Einheiten der Fläche und der Zeit bezogen, ohne Rücksicht auf atmosphärische Absorption, ist

$$\varepsilon \sigma \cdot \cos \vartheta,$$

wenn  $\vartheta$  die Zenithdistanz der Sonne,  $\sigma$  die bei senkrechter Einstrahlung auf die Flächeneinheit in der Zeiteinheit auffallende Sonnenwärme,  $\varepsilon$  das Verhältniß der in die Erde dringenden Sonnenwärme zu der auffallenden, für den Einfallswinkel  $\vartheta$ ; mit Rücksicht auf Absorption dagegen ist diese Gröfse

$$2 \sigma \cdot e^{-\alpha \frac{z}{H}} \cdot \cos \vartheta,$$

wenn  $\alpha$  der Absorptionscoefficient der Atmosphäre auf Sonnenwärme,  $H$  die Höhe der Atmosphäre und  $z$  der Weg der Sonnenstrahlen durch die Atmosphäre; hier ist

$$z = -R \cdot \cos \vartheta + (R + h) \sqrt{1 - \left(\frac{R}{R+h}\right)^2 \sin^2 \vartheta},$$

wenn  $R$  der Radius der Erde. Die Gröſſe  $e \cdot \cos \vartheta$  läſt ſich nun nach Cosinus der Vielfachen von  $\vartheta$  entwickeln und die Coëfficienten der Reihe werden ſchließlich explicite Functionen von  $\alpha$  und  $\frac{H}{R}$ .

Dadurch aber, daſs eine Reihe

$$\varepsilon \sigma [A_0 + A_1 \cdot \cos \vartheta + A_2 \cdot \cos 2\vartheta + \dots]$$

für das von Poisson angenommene Glied  $2\sigma \cdot \cos \vartheta$  eingeführt wird, läſt ſich auch eine andere ins Gewicht fallende Annahme von Poisson beseitigen, daſs nämlich  $\varepsilon$  nicht von  $\vartheta$  abhängt, oder daſs für alle Werthe des Einfallswinkels gleich viel Sonnenwärme an der Erdoberfläche reflectirt werde; denn man kann ſich  $\varepsilon$  ebenfalls in eine Reihe nach Cosinus der Vielfachen von  $\vartheta$  entwickelt denken, ſo daſs die allgemeine Form für die Einwirkung der Sonnenwärme dieselbe bleibt und nur die Bedeutung der Coëfficienten durch Berücksichtigung der Veränderung von  $\varepsilon$  modificirt wird.

Es laſſen ſich nun zwei verschiedene Wege zur Lösung der Aufgabe einschlagen: einmal der Poisson'sche, nach welchem die Temperatur der Erde für das ganze Jahr fortlaufend als Function der Zeit dargestellt wird, dann aber derjenige, welchen Tralles (Berliner Akademie 1818 bis 1819) angegeben und für den einfachsten Fall durchgeführt hat, nach welchem die Formel für die Temperatur für jeden Tag und jede Nacht aufgestellt und durch Bestimmung der Constanten des Tages aus der vorhergehenden Nacht, der Nacht aus dem vorhergehenden Tag usw. ein Ausdruck für die Erdtemperatur an einem beliebigen Tage und ein anderer für dieselbe in einer beliebigen Nacht gefunden wird. Beide Wege sind von mir ſo weit vollständig durchgeführt worden, als es die Berechnung der Elemente aus Beobachtungen erfordert. Die Poisson'sche Methode läſt ſich nämlich nur für die jährliche Periode benutzen, indem für die tägliche Periode die Coëfficienten ultraelliptische Inte-

grale enthalten und daher zur praktischen Berechnung nicht geeignet sind; die Tralles'sche Methode giebt umgekehrt praktische Ausdrücke für die tägliche Veränderung, die Art der Abhängigkeit dagegen ihrer Constanten von der Sonnenlänge, also von der jährlichen Periode, ist keine einfache. Hieraus geht bereits hervor, daß mit der Formel nach Poisson nur Beobachtungen sich berechnen lassen, welche wenigstens Ein Jahr hindurch angestellt werden, mit der Formel nach Tralles dagegen alle Elemente aus den Beobachtungen Eines Tages und Einer Nacht bestimmt werden können, wenn es die Form der Function und die Genauigkeit der Messungen erlaubt. Nun zeigt sich aber nicht nur, daß die Bestimmung der Elemente aus der Formel nach Tralles aus den Beobachtungen Eines ganzen Tages sicherer ist, als bei der anderen Formel, sondern auch, daß die Combination Jahre lang fortgesetzter Beobachtungen zur Berechnung der Elemente keine Schwierigkeiten hat, da jene Constanten, die von der Sonnenlänge in nicht einfacher Weise abhängen, nicht zur Berechnung nöthig sind. Die nach Tralles erhaltene Formel bietet daher den Vortheil dar, daß nach derselben beliebig kurze oder lange Zeiträume, z. B. je 5 Tage, Monate, usw., Reihen von heiteren, von bewölkten Tagen, von Tagen mit großer, mit geringer atmosphärischer Feuchtigkeit usw. für sich betrachtet und berechnet werden können, so daß sich dann vielleicht der Einfluß der Beschaffenheit der Atmosphäre, des Sonnenstandes usw. auf die Werthe der Elemente erkennen läßt; natürlich sind hiezu Beobachtungen nöthig, die mit der gehörigen Zweckmäßigkeit und Genauigkeit und in der gehörigen Anzahl angestellt wurden.

Die Formel nach Tralles läßt sich ferner anwenden auf den Fall eines beliebigen Anfangszustandes, diejenige nach Poisson nur auf den stationären, rein periodischen Endzustand der Erdtemperatur; nach der ersteren lassen sich daher auch Beobachtungen berechnen, die in aus Erde bestehenden Stäben außerhalb des Erdbodens angestellt werden.

Die  
sind: d  
der inn  
Wärm  
der Zei  
Absorp  
die T  
des W  
die vor  
erhöhu  
noch d  
Poisso  
Jahr a  
les nu  
gezogen  
hier vo  
wissen,  
auf die  
Atmosph  
den Lu  
schicht:  
viel ge  
ganzen

Die  
Dissert  
Brüssel  
durchau  
Wa  
Anwen  
derunge  
Schicht  
setzung  
erfüllba  
rung de  
man tre  
von gut  
Erde ei

Die zu bestimmenden und auch bestimmbaren Elemente sind: die äußere Leitungsfähigkeit der Erde, das Verhältniß der inneren Leitungsfähigkeit zu dem Product aus specifischer Wärme und Dichtigkeit der Erde, die Sonnenwärme die in der Zeiteinheit in die Flächeneinheit der Erde eindringt, der Absorptionscoefficient der Atmosphäre auf Sonnenwärme, die Temperatur einer Hülle, deren Strahlung derjenigen des Weltraums und derjenigen der Atmosphäre gleichkommt, die von der Eigenwärme der Erde herrührende Temperaturerhöhung, und endlich bei der Formel nach Tralles sogar noch die Höhe der Atmosphäre; bei der Formel nach Poisson sind diese Elemente sämmtlich für das ganze Jahr als constant angenommen, bei der Formel nach Tralles nur für Einen ganzen Tag oder für den in Betracht gezogenen Zeitraum. Man sieht, daß mehrere Elemente hier vorkommen, über deren Werthe wir so gut wie nichts wissen, und es verdient ferner bemerkt zu werden, daß die auf die Atmosphäre bezüglichen Elemente für die ganze Atmosphäre im Mittel gelten, nicht wie alle meteorologischen, den Luftdruck ausgenommen, nur für die unterste Luftschicht; es ließen sich daher, wenn ihre Bestimmung gelänge, viel genauere Anwendungen auf die Wärmeverhältnisse der ganzen Erde machen, als bis jetzt möglich war.

Die nach Poisson erhaltene Formel habe ich in jener Dissertation auf die Beobachtungen von Königsberg und Brüssel angewendet und dabei, wenigstens bei den ersteren, durchaus wahrscheinliche Werthe gefunden.

Was die Beobachtungen betrifft, so stellt allerdings die Anwendung der Formel nach Tralles bedeutende Anforderungen an dieselben; namentlich müßte in der obersten Schicht auch in der Nacht beobachtet werden. Die Voraussetzungen jedoch, welche die Theorie macht, scheinen mir erfüllbar: der Einfluß des Tagwassers, d. h. der Veränderung der inneren Leitungsfähigkeit, würde beseitigt, indem man trockene Erde in einen völlig verschlossenen Cylinder von gutleitendem Blech einfüllte und den Cylinder in die Erde eingrube — allerdings wäre dann die äußere Leitungs-

fähigkeit nicht mehr diejenige der wirklichen Erde; die unterste Luftschicht würde unwirksam gemacht durch eine luftleere, auf die obere Grundfläche aufgesetzte Kapsel, welche nach dem Himmel zu durch eine Glasplatte verschlossen wäre, — die Absorption der Glasplatte auf Sonnen- und Himmelswärme ließe sich besonders untersuchen; die Temperaturmessung geschähe vermittelst Thermoketten; die Variation der Reflexion der Sonnenwärme an der Erdoberfläche mit dem Einfallswinkel ließe sich auch besonders untersuchen und in Rechnung bringen.

Es wäre zu wünschen, daß Beobachtungen nach diesem oder einem anderen zweckentsprechenden Plan angestellt würden; zur Berechnung wäre der Schreiber Dieses jederzeit gerne bereit.

Hohenheim, im Mai 1870.

## XII. *Bemerkungen über den »Diamant aus Böhmen«; von Prof. V. L. v. Zepharovich in Prag.*

(Briefliche Mittheilung.)

Die in diesen Annalen vom Jahre 1870 Bd. 139, S. 188 mitgetheilte, einem Prager Tagesblatte entlehnte Nachricht über die »Aufindung von Diamanten in Böhmen« veranlaßt mich Ihnen zwei Blätter der Zeitschrift des naturwiss. Vereines Lotos in Prag zu übersenden, in welchen einige Bemerkungen über den erwähnten Fund enthalten sind. Aus denselben geht zunächst hervor, daß in der Ueberschrift des citirten Aufsatzes unrichtiger Weise die vielfache, statt der einfachen Zahl angewendet wurde, denn nur ein einziges Steinchen, welches sich als Diamant erwies, wurde unter den zum Verarbeiten bestimmten Pyropen im Herbste v. J. in der Schleifwerkstätte zu Dlaschkowitz aufgefunden. Diefs ist das Thatsächliche; das Weitere aber, daß der Dia-

mant a  
stamme  
berück  
sich ha  
getheilt  
Notiz  
mit der  
mung  
dürfte  
weitere  
besond  
richten  
im Ver  
wünsch  
eingele  
manten  
die Be  
einer f  
stätte  
scheint  
pen füh  
hierübe  
sandten  
wurde  
böhmis  
wurde  
fel erh  
Bericht  
Quarta  
eine T  
dürfte  
gen, d  
(Juni,  
»böhm  
geschlif  
lange n  
funden

mant aus der diluvialen Pyrop führenden Ablagerung selbst stamme, ist eine Annahme, welche, wenn man alle Umstände berücksichtigt, an Wahrscheinlichkeit mehr gegen, als für sich hat, und wenigstens mit einigem Vorbehalt hätte mitgetheilt werden sollen. Ich konnte daher wohl meine erste Notiz über den Fund in der Lotos-Zeitschrift (Februar, 34) mit den Worten schliessen. »Während demnach die Bestimmung des Steinchens als Diamant aufser aller Frage ist, dürfte doch die Angabe bezüglich seines Vorkommens noch weitere Nachweise erfordern. Es wäre demnach bei dem besonderen Interesse, welches sich an die vorliegenden Nachrichten knüpft, und den Eigenthümlichkeiten der Lagerstätte im Vergleich mit den bekannten Diamant-Fundstellen, sehr wünschenswerth, daß sorgfältige fachmännische Erhebungen eingeleitet würden, um zunächst das Vorkommen des Diamanten als eines böhmischen ganz sicher zu stellen«. Ueber die Berücksichtigung dieser gewifs berechtigten Forderung einer fachmännischen Untersuchung der angeblichen Lagerstätte ist seither nichts bekannt geworden; im Gegentheil scheint es, daß das Vorkommen des Diamanten in der Pyropen führenden Ablagerung bei Blaschkowitz, für Jene welche hierüber von Prag aus die Nachricht nach allen Seiten sandten, aufser aller Frage stehe; im böhmischen Museum wurde sogar das Steinchen, mit der Unterschrift »der erste böhmische Diamant« zur Schau gestellt! Aber nicht allseitig wurde das gemeldete Vorkommen als ein über Jeden Zweifel erhabenes aufgenommen; es wurde auch gelegentlich des Berichtes über die Untersuchung einer Edelstein führenden Quartär-Localität in Sachsen darauf hingewiesen, daß hier eine Täuschung wohl möglich sey (Isis, 1870, 12). Gewifs dürfte zu letzterer Annahme einige Berechtigung vorliegen, denn schliesslich ist, wie ich in der Zeitschr. Lotos (Juni, 100) bemerkte, doch die eigentliche Fundstelle des »böhmischen Diamanten« eine Werkstätte, in der Pyrope geschliffen und auch mit Diamant gebohrt werden, und so lange man nicht im Pyropensande selbst Diamanten aufgefunden haben wird, müssen auch die über dieses Vorkommen

verbreiteten, ohne jeglichen Vorbehalt mitgetheilten und auf keinerlei fachmännische Erhebung oder Untersuchung sich stützenden Nachrichten, mindestens als verfrüht bezeichnet werden.

### XIII. *Merkwürdiger Blitzschlag;* *von Dr. J. G. Fischer,*

Director d. höheren Bürgerschule in Hamburg.

Am 17. Juni d. J. gegen 3 Uhr Nachmittags ward mein ziemlich isolirt und hoch gelegenes Landhaus vom Blitze getroffen, mehrere Minuten bevor der erste Regentropfen fiel. Der von einer gewaltigen Detonation begleitete Feuerstrahl zerschmetterte einen Schornstein und ward durch einen benachbarten schmalen Zinkstreifen bis an das metallene Regenrohr, durch dieses in den Erdboden geleitet. — An dem vorher unversehrten Regenrohr waren nach dem Gewitter drei Oeffnungen sichtbar; die mittlere, wie durch Druck von innen nach außen entstanden, mit nach außen geklappten Metallfetzen; die beiden anderen wie eingedrückt, so daß das Rohr durch die hineingeschlagenen Metalltheile verschlossen war. An dem Punkt, wo das Wasserrohr in den Erdboden führte, war letzterer zu einer  $1\frac{1}{2}$  Fufs tiefen Höhlung aufgewühlt; die durch die so entstandene Oeffnung bloßgelegte thönerne Sielröhre war in Splitter zerschmettert. Offenbar war der elektrische Funke an dieser Stelle bis zu dem etwa 12 Fufs tiefer befindlichen Grundwasser durchgeschlagen, ohne dem nicht ganz bis zum Niveau eines benachbarten Wassergrabens folgenden Wasserlaufe zu folgen. Den Gartenarbeitern war der Blitz wie ein gewaltiger Feuerklumpen erschienen; gleichwohl war an dem benachbarten, theilweise zertrümmerten Holzwerke des Daches keine Spur einer Zündung, an den Oeffnungen des zinkenen Wasser-

rohrs keine Spur einer Schmelzung zu bemerken. Die hervorgebrachten mechanischen Wirkungen (Zertrümmerung des Schornsteins, Aufschlagen der Thüre eines mit letzterem in Verbindung stehenden Ofens im Erdgeschoss; Erfüllung des betreffenden Zimmers mit Rufs; Durchlöcherung des Regenrohrs etc.) lassen sich vielleicht als Wirkungen des Luftdrucks erklären, wobei jedoch die Verschiedenartigkeit der drei Oeffnungen im Regenrohr eine besondere Berücksichtigung beanspruchen würde.

Interessanter waren die magnetisirenden Wirkungen dieses Blitzschlages. In einem Zimmer des Erdgeschosses, an dessen Wand — südöstliche Ecke — der Blitz herunterfuhr, waren sämtliche Eisen- und Stahl-Geräthe (Scheeren, Nadeln, Gabeln, Messer, Zangen usw.) stark magnetisch geworden, mit alleiniger Ausnahme einer einzigen Maschinen-Nähnadel, die im Augenblicke der Detonation vertikal in der Maschine gesessen, also mit der Richtung des Blitzes parallel gestanden hatte. Die Lage, welche jene Geräthe während des Gewitters gehabt hatten, wurden genau (nach den Himmelsgegenden) notirt, ebenso die Lage der an jedem einzelnen entstandenen magnetischen Pole. Da nun der rechts an dem uns zugewendeten Südpole eines Elektromagnets heruntergehende elektrische Strom positiver, der links an demselben heruntergehende Strom negativer Art seyn muß, so liefs sich *übereinstimmend* aus der Lage *aller* entstandenen magnetischen Pole der Schluss ziehen, dafs der aus der Höhe niedergefahrene Blitz ein Funke negativer Elektrizität gewesen seyn muß. — Es wäre zu wünschen, dafs sich nach Blitzschlägen die Aufmerksamkeit naturkundiger Anwohner auf die Polarität der etwa entstandenen Magnete richtete, aus deren Pol-Lage sich stets ein sicherer Schluss auf die gerade vorherrschende Art der Luft-Elektrizität wird ziehen lassen. — Ob auch empfindliche, in der Nähe von Blitzableitern aufgestellte Magnetenadeln schon während des Gewitters durch etwaige Schwankungen einen Schluss auf die Art der Luftpolektrizität ermöglichen, ist wahrscheinlich — weil in den Leitungen ein beständiger Austausch der

Luftelektricität mit derjenigen des Erdbodens stattfindet — wird aber erst durch darauf gerichtete Versuche constatirt werden können. — Ich bemerke nur noch, dafs die im Moment des Schlages in dem betreffenden Zimmer anwesenden Personen, obgleich zum Theil mit den magnetisch gewordenen Geräthen beschäftigt — keinen anderen Eindruck, als den eines überwältigenden Schreckes erhielten. Letzterer hat indessen auf die Thiere des Hofes nachhaltig gewirkt. Eine Henne, die ihrem Brutgeschäft 18 Tage lang mit Ausdauer obgelegen hatte, liefs die Eier in Stich und war nicht zur Beendigung des Brütens zu bringen. — Nachgrabungen nach etwa geschmolzenen Partien des Sandbodens unter der vom Blitz getroffenen Stelle können der jetzigen Blüthezeit wegen erst später angestellt werden.

Hamburg, den 8. Juli 1870.

*Zusatz.* — Zur directen Bestimmung der positiven oder negativen Beschaffenheit der Luft, auch etwa vorüberziehender einzelner Wolken, dürfte es sich empfehlen, die von hoch — etwa auf Kirchthürmen — gelegenen Blitzstangen abwärts führenden kupfernen, und auf dieser Strecke gut isolirten Leitungen in mehrfachen Spiralen um eine Stange weichen Eisens zu führen, bevor dieselben mit dem Grundwasser in leitende Verbindung gesetzt werden. Unter Berücksichtigung der Windungsrichtung der Spiralen dürfte man in den entstehenden magnetischen Polen jener Eisenstange ein ebenso einfaches wie deutliches Kennzeichen der jedesmal vorherrschenden positiven oder negativen Luftelektricität haben.

Hamburg, den 12. Juli 1870.

XIV.  
Wü  
un

hatte  
e  
c  
men  
ein  
nerha  
erhiel  
unter  
gen  
von  
der

D  
Weis  
Die  
o un  
richti

wo  
desse  
ter C  
hat  
corre  
v  
und  
dem  
l  
Pos

**XIV. Ueber das Verhältniß der specifischen Wärme der Luft bei constantem Volum zu der unter constantem Druck. Aus einem Briefe des Hrn. Dr. Witte.**

Pleß, Oberschlesien, 28 Juni 1870.

— Das Resultat wiederholt angestellter Experimente hatte es mir längst zweifelhaft gemacht, ob das Verhältniß  $\frac{c}{c_1}$  der specifischen Wärme der Luft bei constantem Volumen zur specifischen Wärme derselben bei constantem Drucke ein constantes wäre, da ich für gleiche Compressionen innerhalb der Fehlergränzen immer wieder dieselben Resultate erhielt, während die Werthe für andere Compressionen, unter sich übereinstimmend, nicht unerheblich von den übrigen abwichen. Nach der in diesen Annalen Bd. 138 S. 159 von mir angeführten Reihe könnte man vermuthen, daß in der Nähe von 1,296 ein Minimum liege.

Daß  $\frac{c}{c_1}$  nicht constant ist, ergibt sich auf folgende Weise:

Die Formel für  $\frac{c}{c_1}$  (a. a. O. S. 158: im Texte ist dort  $v$  und  $v'$  verwechselt; in der Anmerkung ist die Formel richtig) läßt sich folgendermaßen umgestalten:

$$\frac{c}{c_1} = 1 + \frac{p'v' - pv}{p(v - v')} = \frac{p' - p}{p} \cdot \frac{v'}{v - v'}$$

wo  $v$  das ursprüngliche Volumen eines Gases,  $p$  den Druck desselben,  $v'$  und  $p'$  die entsprechenden Werthe nach erfolgter Compression, während welcher das Gas keine Wärme hat abgeben können, bedeuten. Nehmen wir nun drei correspondirende Werthe,  $v, v', v''$  und  $p, p', p''$  und setzen

$$v - v' = v' - v'' = \Delta v; \quad p' - p = \Delta p; \quad p'' - p' = \Delta p'$$

und bezeichnen durch  $(v, p)$  das Gas vom Volumen  $v$  und dem Drucke  $p$ . Denken wir uns nun

1)  $(v, p)$  comprimirt zu  $(v', p')$ , so ist

$$\frac{c}{c_1} = \frac{p' - p}{p} \cdot \frac{v'}{v - v'}, = \frac{\Delta p}{p} \cdot \frac{v - \Delta v}{\Delta v}$$

2)  $(v', p')$  comprimirt zu  $(v'', p'')$ , so ist

$$\frac{c}{c_1} = \frac{p'' - p'}{p'} \cdot \frac{v''}{v' - v''} = \frac{\Delta p'}{p + \Delta p} \cdot \frac{v - 2\Delta v}{\Delta v}$$

3)  $(v, p)$  comprimirt zu  $(v'', p'')$ , so ist

$$\frac{c}{c_1} = \frac{p'' - p}{p} \cdot \frac{v''}{v - v''} = \frac{\Delta p + \Delta p'}{p} \cdot \frac{v - 2\Delta v}{2\Delta v}$$

Man würde also zwischen  $\Delta v$ ,  $\Delta p$ ,  $\Delta p'$  drei Gleichungen haben, während doch zwei von ihnen Functionen der dritten, hier  $\Delta v$ , seyn müssen. Man könnte noch vermuthen, daß die Gleichungen nicht von einander unabhängig wären. Doch springt der Widerspruch, den sie enthalten, bei ihrer Auflösung sofort in die Augen.

»Das Verhältniß  $\frac{c}{c_1}$  der specifischen Wärme eines Gases bei constantem Drucke zur specifischen Wärme bei constantem Volumen ist also nicht constant, sondern eine Function der Temperatur oder des Druckes oder dieser beiden Größen.«

In experimenteller Hinsicht kann ich die Arbeit augenblicklich leider nicht weiter führen.

## XV. Ueber das Minimum der prismatischen Ablenkung; von A. Kurz.

Die Figur 14 und das Raisonement in dem Aufsätze des Hrn. Dr. Most Ann. Bd. 139 S. 505 enthalten ein Versehen, welches der Verfasser unterdessen schon wahrgenommen haben wird. Zur Paarung der Strenge mit der Einfachheit möchte ich zeigen, daß es vorthellhaft ist, gleich am Anfange der Betrachtung die Totalität der durchs Prisma transmissiblen Strahlen ins Auge zu fassen. Dieselbe erstreckt sich von der Incidenz  $90^\circ$ , d. i. von dem zur brechenden Kante hin streifenden Strahle, gegen die Normalincidenz, und auch

noch darüber hinaus, in den Quadranten der negativen Incidenzen kann man sagen, wenn nämlich der brechende Winkel  $m$  des Prismas kleiner ist als der Gränzwinkel  $g$  der totalen Reflexion. Der Winkelraum der transmissiblen Strahlen nimmt zur rechten, zum spitzen und bis 0 ab, wenn  $m = g, > g, = 2g$  ist.

Bei einer einzigen brechenden Fläche hat man vorausgeschickt die Kenntniß der stetigen Abnahme der Ablenkung mit der Abnahme der Incidenzen; erstere geschieht von  $(90 - g)$  aus bis 0, wenn die letztere von  $90^\circ$  bis 0 vorgenommen wird. Diese Betrachtung ist auf die Natur der Sinusfunction ohne weiteres gründbar.

Beim Prisma von  $m < g$ , als dem allgemeinsten Falle, ist die Totalablenkung, wenn man als erste Incidenz wieder  $90^\circ$  nimmt und dieselbe successive verringert, vorerst gleich der Differenz der beiden Ablenkungen; aber der Minuend nimmt viel stärker ab als der Subtrahend; der letztere wird einmal 0 und von da weg zum Summanden. Noch ist der erste Summand (vorher Minuend) größer als der zweite, bis beide einander gleich werden. Von da ab tritt die Wiederholung der bisherigen Scenerie in umgekehrter Ordnung ein, wenn man nämlich rechts und links vom Prisma, beziehungsweise die beiden Summanden vertauscht (wenn man will die Austrittspunkte der Strahlen ebenfalls in einen einzigen Punkt zusammengeschoben) denkt. Und der Beweis ist fertig.

Beim Prisma  $m > g$  ist die totale Ablenkung schon von Anfang an gleich der Summe der beiden einzelnen;  $m = g$  liefert für die Incidenz  $90^\circ$  die zweite Ablenkung 0.

Auf die constructive Behandlung dieses und anderer Probleme von Reusch aufmerksam zu machen, wäre ganz überflüssig, wenn man sich nicht auf die seit Erscheinen des Bandes 117 i. J. 1862 neu eingetretenen Leser dieser Annalen beziehe. Nur da man die besondere Schulung hiefür nicht immer voraussetzen oder eintreten lassen kann, wird auch eine mehr unmittelbare Behandlungsart sich forterhalten.

Augsburg am 6. Mai 1870.

**XVI. Leichte Anfertigung einer Flüssigkeit zur Erzeugung der Plateau'schen Gleichgewichtsfiguren ohne Schwere; von Rudolph Böttger.**

---

**Z**ur Erzeugung dieser Figuren, sowie zur Bildung ungewöhnlich großer, desgleichen stundenlang andauernder, mit dem prächtvollsten Farbenschimmer auftretender Seifenblasen läßt sich sehr vortheilhaft eine Flüssigkeit verwenden, deren Anfertigung leicht und auf folgende Weise schnell ausführbar ist. Man überschüttet in einer geräumigen Flasche fein geschabte *Palmölseife* mit kaltem destillirtem Wasser und bereitet sich durch starkes Umschütteln damit eine möglichst gesättigte Lösung, filtrirt diese durch poröses graues Fließpapier und versetzt sie mit etwa einem Drittel ihres Volums chemisch reinen concentrirten *Glycerins*. Vor jedesmaligem Gebrauche derselben erscheint es zweckmäßig, sie leicht umzuschütteln. Unter Mitwirkung eines kleinen, mit einer Kautschukröhre versehenen Glastrichters von etwa 2 Zoll Durchmesser lassen sich mit dieser Flüssigkeit ungewöhnlich lang andauernde und mit stets wechselnder Farbenpracht auftretende Seifenblasen anfertigen, vorausgesetzt, daß dieselben unmittelbar nach ihrer Erzeugung vorsichtig auf einen schwach oxydirten und mit der in Rede stehenden Seifenlösung stark benetzten Eisendrahring niedergelassen werden. Blasen von 1 Fuß Durchmesser und darüber halten sich, wenn sie vor Erschütterung und Luftzug gehörig geschützt werden, nicht selten 5 bis 10 Minuten, solche von 2 bis 3 Zoll Durchmesser aber stundenlang, ja in den meisten Fällen 10 bis 20 Stunden (Jahresbr. d. phys. Vereins zu Frankf. a. M. 1868 — 69).

---



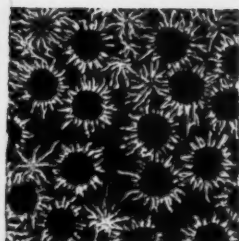


Fig. 3.

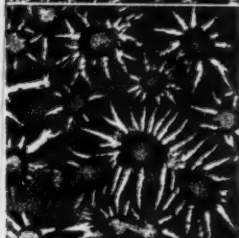


Fig. 4.

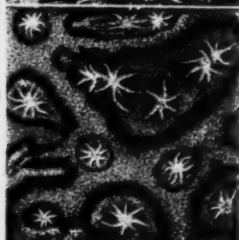


Fig. 5.

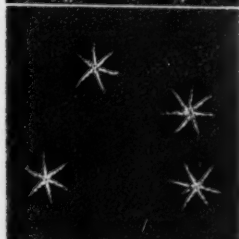


Fig. 2.

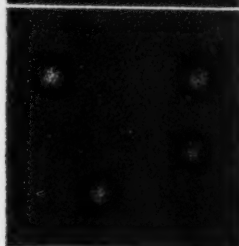


Fig. 1.

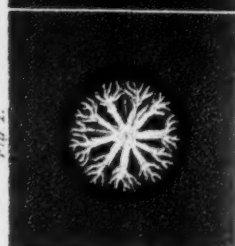
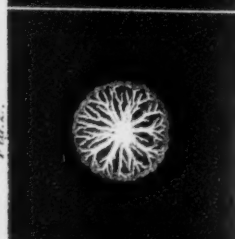


Fig. 6.

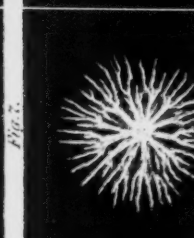


Fig. 7.

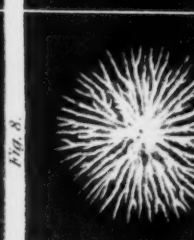


Fig. 8.

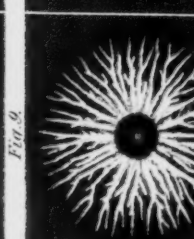


Fig. 9.

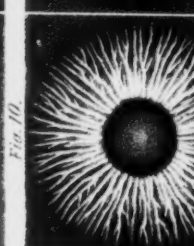


Fig. 10.

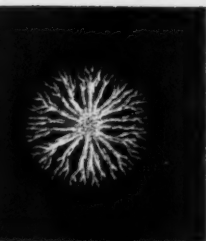


Fig. 11.

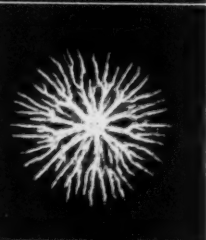


Fig. 12.



Fig. 13.

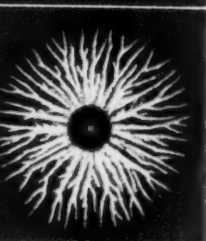


Fig. 14.

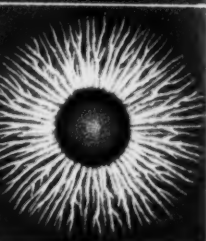
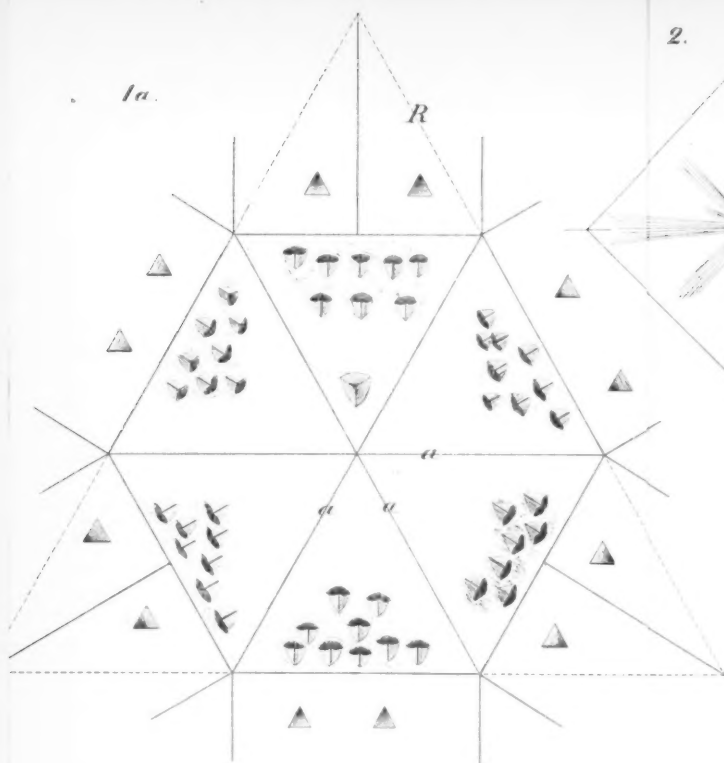
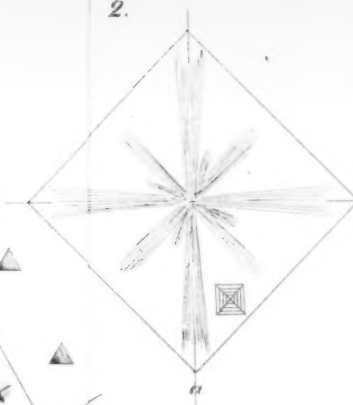


Fig. 15.



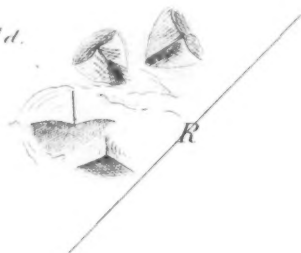
2.



1b.



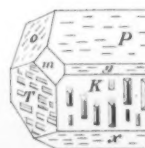
1d.



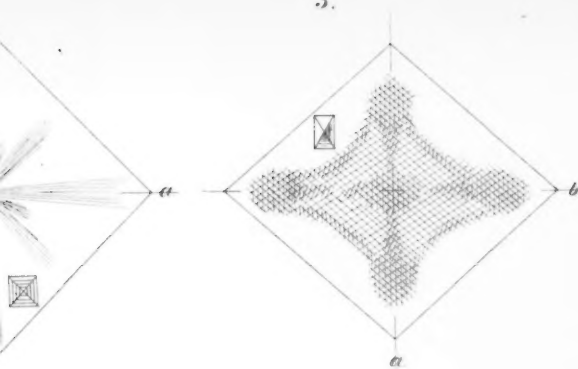
1c.



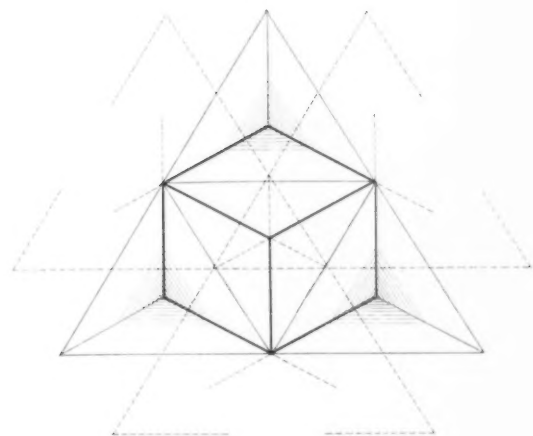
6.



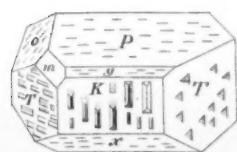
3.



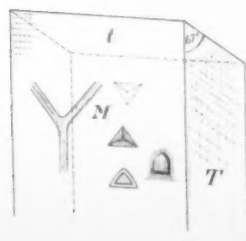
5.



6.



7.



$E_3$

$E_2$

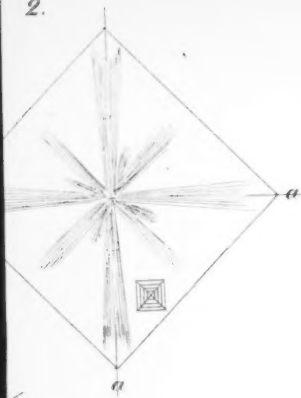
$E_3$

$E$

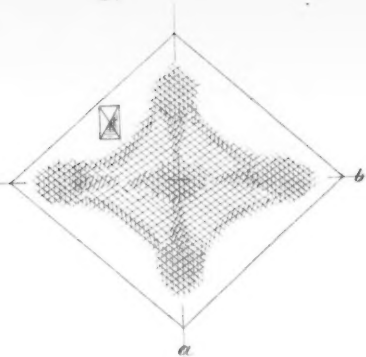
$E_3$

$E_2$

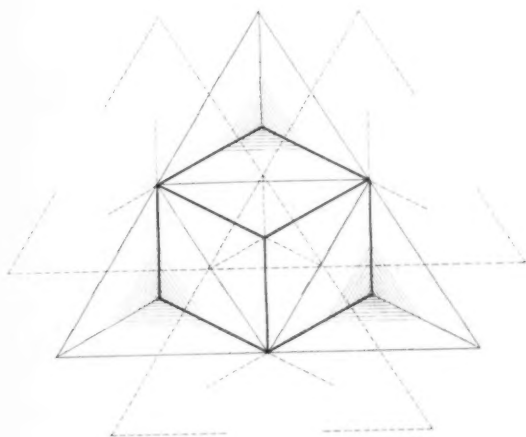
2.



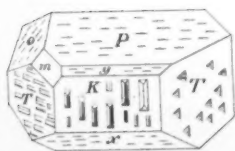
3.



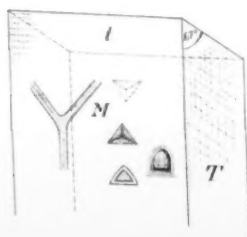
5.



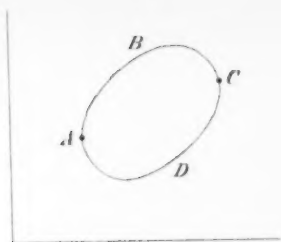
6.



4.

 $E'_3$  $E'_3$  $E'_3$  $E'_2$

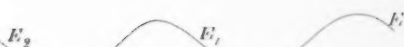
7.



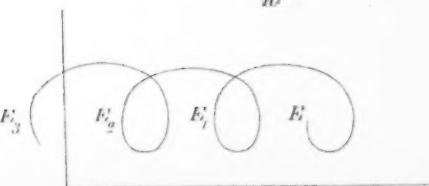
8.



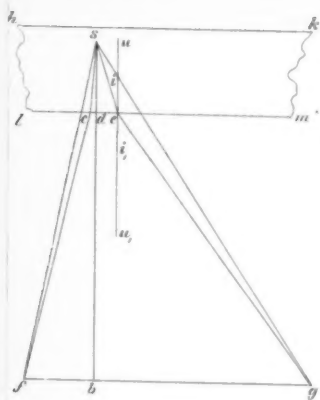
9.



10.



*Fig. 2.*



*Fig. 3.*

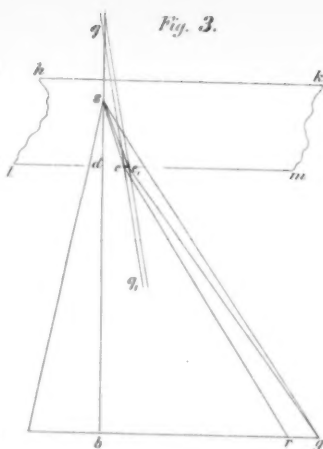


Fig. 4.

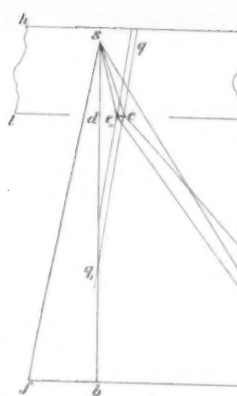
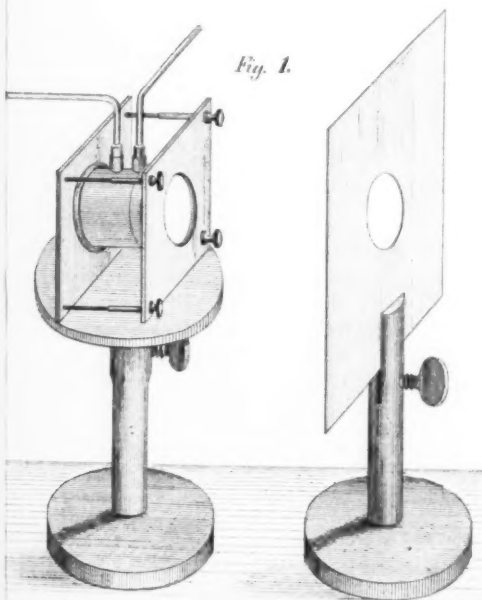


Fig. 1.



*Fig. 6.*

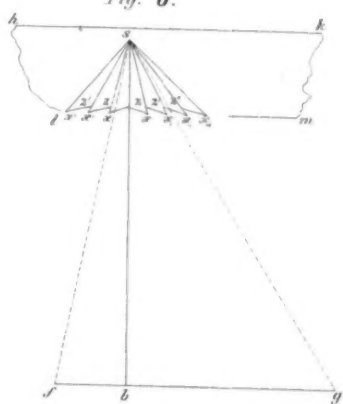
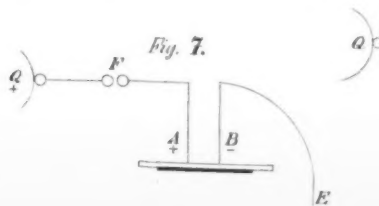


Fig. 7.



A. Schertze Lith. Inst. Berlin.

Fig. 4.

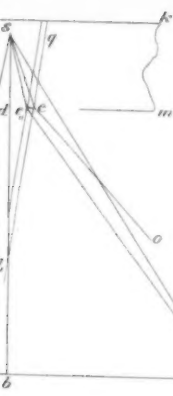


Fig. 5.

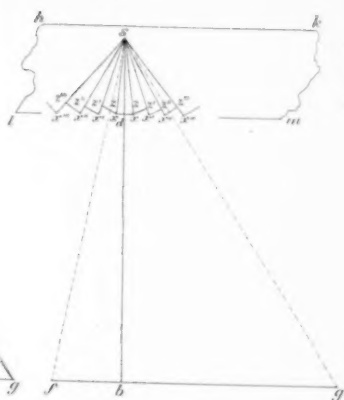


Fig. 9.

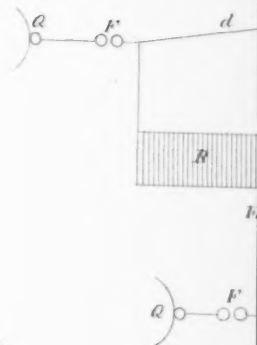


Fig. 13.

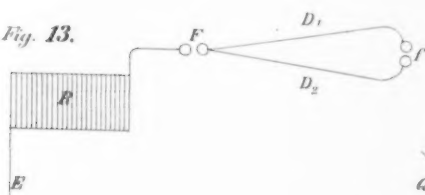


Fig. 10.

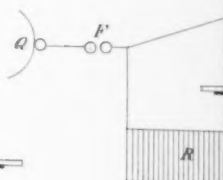


Fig. 14.

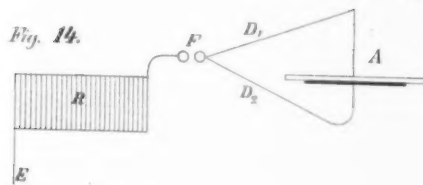


Fig. 8.

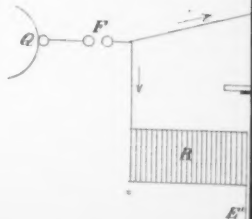
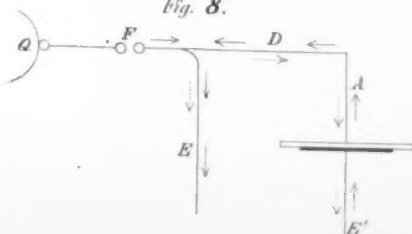


Fig. 4.

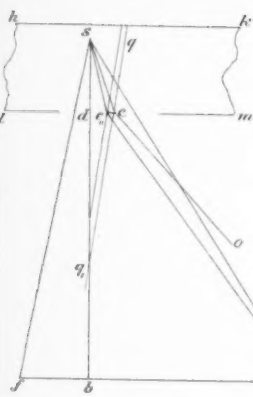


Fig. 5.

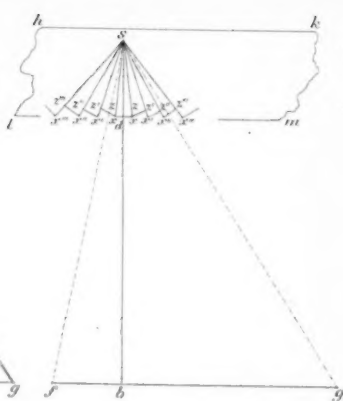


Fig. 9.

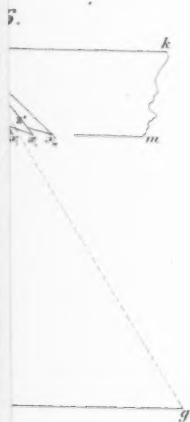
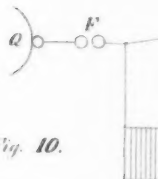
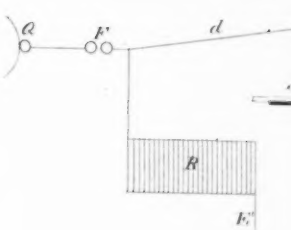


Fig. 13.

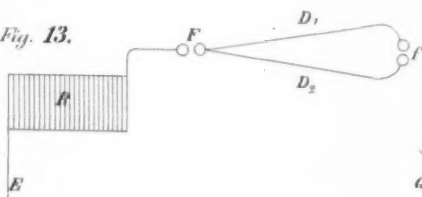


Fig. 10.

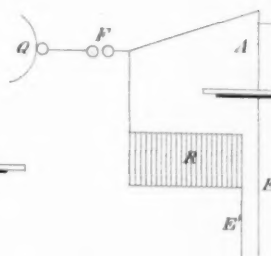


Fig. 14.

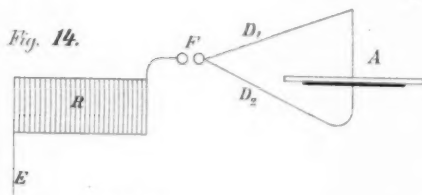


Fig. 7.

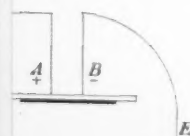
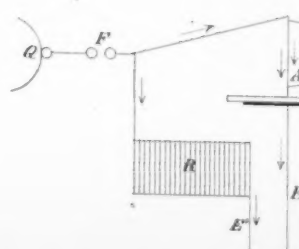
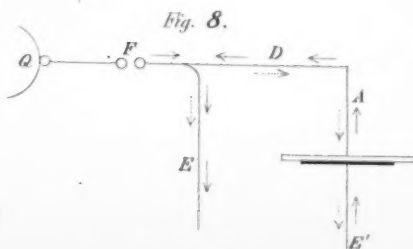


Fig. 8.



9.

Taf. III.

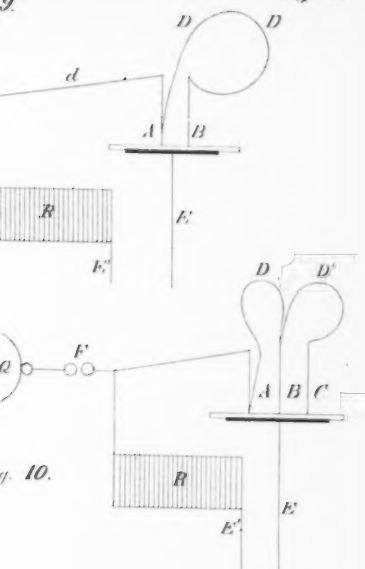


Fig. 10.

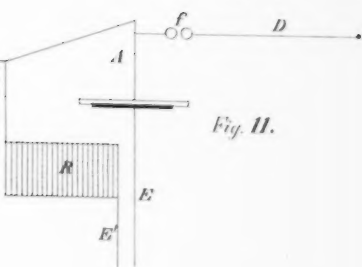


Fig. 11.

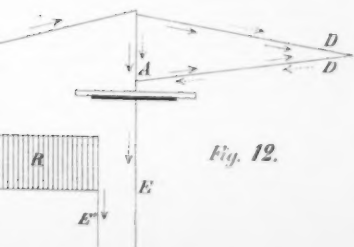
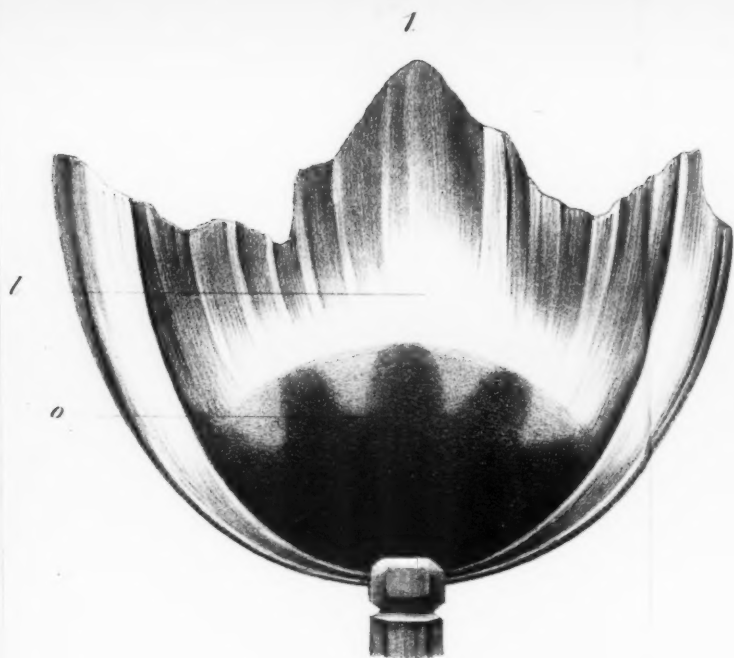
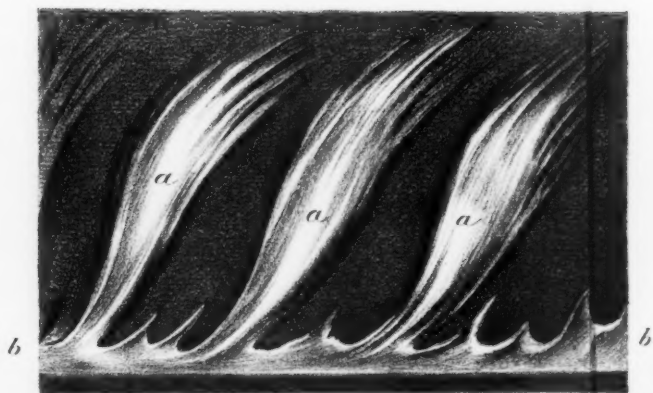


Fig. 12.

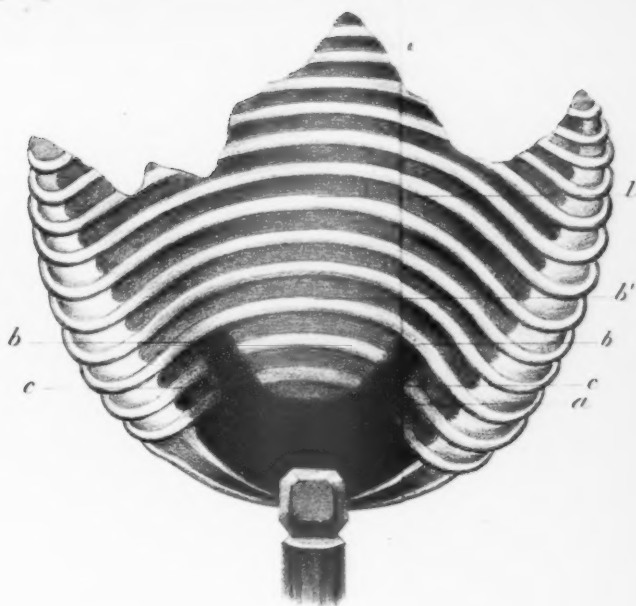


3.

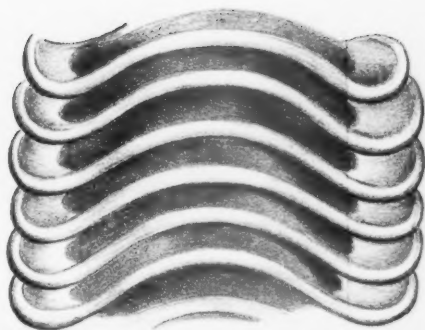


A. Schürze, Prof. Kunst, Berlin

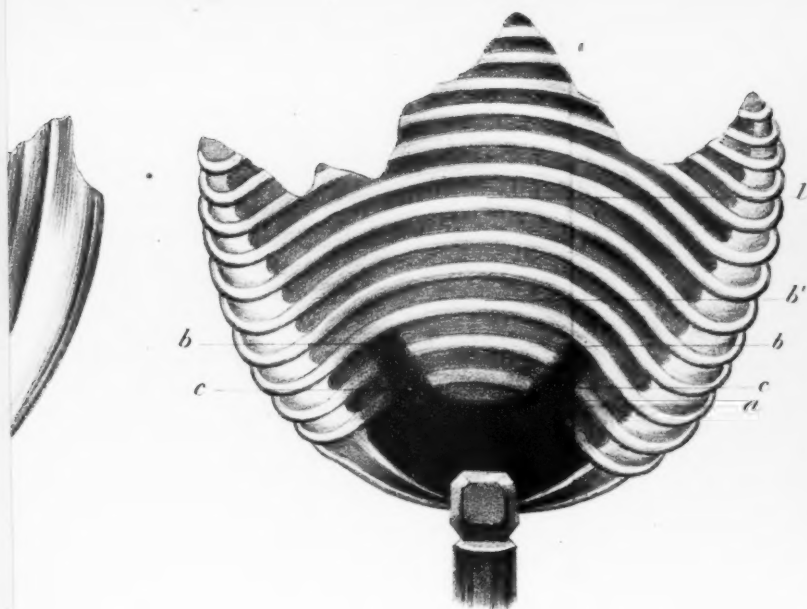
2.



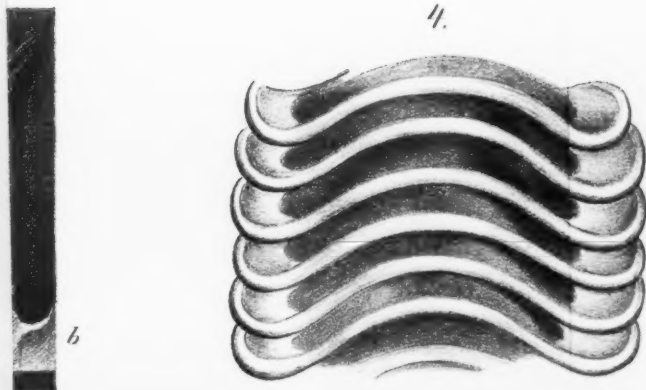
4.

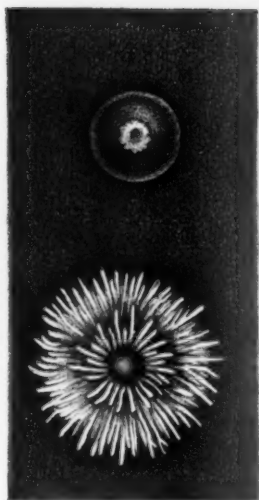


2.



4.





5.

